# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

---

ZWEIUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 1 TABELLENTAFEL, 123 FIGUREN UND 17 KURVEN IM TEXT

---

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1910.

# Inhalt des zweiundsiebzigsten Bandes.

## Heft 1.

Ausgegeben am 22. März 1910.


Seite

*H. Pleijel*, Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen. Mit 2 Figuren im Text . . . . . 1

*Ernst Cohen* u. *H. R. Kruyt*, Eine verbesserte Form des Kadmiumnormalelementes. Mit 3 Figuren im Text . . . . . 38

*Friedrich Kohlrausch*, Praktische Regeln für Zahlenkorrektionen, namentlich bei dem Übergang zu andern Atomgewichten. Mit 1 Figur im Text . . 43

*W. Swientosławski*, Thermochemische Untersuchungen der organischen Verbindungen. Dritte Mitteilung. Stickstoffhaltige Verbindungen. (Mit einer Beilage, Tabelle I.) . . . . . 49

*Ernst Cohen* u. *H. R. Kruyt*, Zur Thermodynamik der Normalelemente. Vierte Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text . . . . . 84

*Hermann Grossmann* u. *Albert Loeb*, Zur Kenntnis der Rotationsdispersion einiger farbiger, komplexer Tartrate. Dritte Mitteilung: Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen . . . . . 93

*Kurt Vogel v. Falckenstein*, Die Dissociation von *HBr* und *HJ* bei hohen Temperaturen. II . . . . . 113

*Julius Meyer*, Zur Theorie der Rohrzuckerinversion. II . . . . . 117


### Bücherschau.


Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5. Aufl. in durchaus neuer Bearbeitung unter Mitwirkung von H. Cloeren . . . . . 126

Frey, O., Physikalischer Arbeitsunterricht. Ein Vorschlag zur Umgestaltung des Unterrichts auf der Unterstufe . . . . . 127

Lodge, Sir Oliver, Leben und Materie, Haeckels Welträtsel kritisiert . . . . . 124

Momber, W., Der Dampf in der chemischen Technik (Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden XI) . . . . . 126


## Heft 2.

Ausgegeben am 29. März 1910.


*Theodore W. Richards* u. *J. Hunt Wilson*, Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Thallium, Indium und Zinn. I. Mit 8 Figuren im Text 129

*Derselbe* u. *R. N. Garrod-Thomas*, Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Lithium. II. Mit 4 Figuren im Text . . . . . 165

*Kurt Bennewitz*, Beiträge zur Frage der Zersetzungsspannung. Mit 13 Figuren im Text . . . . . 202

*Julius Meyer*, Die Schmelzwärme der Essigsäure, des Benzols und des Nitrobenzols. Mit 5 Figuren im Text . . . . . 225


212718

Bücherschau. Seite

Bartelt, K., Die Terpene und Kampferarten . . . . . 255
Friedheim, C., Gmelin-Krauts Handbuch der organischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage. Nach dessen Tode fortgesetzt von F. Peters . . . . . 255

Hans Landolt † . . . . . 256

## Heft 3.

Ausgegeben am 12. April 1910.

*Nicolay Titlestad*, Photo-Voltaketten mit Urano- und Uranylsulfat. Mit 15 Fig. im Text . . . . . 257
*C. Schaper*, Über das Oxydationspotential der Oxalate des Eisens und des Oxalations. Mit 1 Figur im Text . . . . . 308
*Emil Baur*, Bemerkungen zu den Abhandlungen von N. Titlestad und C. Schaper. Mit 2 Figuren im Text . . . . . 323
*Friedrich Bergius*, Über absolute Schwefelsäure als Lösungsmittel. Mit 5 Fig. im Text . . . . . 338
*A. Hantzsch*, Optische Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren. Mit 8 Figuren im Text . . . . . 362
*St. Ružička*, Mischkristalle oder feste Lösungen? . . . . . 381

Bücherschau.

Przibram, H., Anwendung elementarer Mathematik auf biologische Probleme . . . . . 383

Berichtigungen . . . . . 383

Richard Abegg † . . . . . 384

## Heft 4.

Ausgegeben am 26. April 1910.

*P. Pawlow*, Über die Bildung, das Gleichgewicht und die Veränderungen des Kristalles im isothermen Medium . . . . . 385
*Ernst Cohen* u. *Katsuji Inouye*, Physikalisch-chemische Studien am Phosphor. II. Mit 4 Figuren im Text . . . . . 411
*C. Zenghelis*, Zur Frage der Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe . . . . 425
*M. Centnerszwer*, Die Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol. Mit 1 Figur im Text . . . . . 431
*Rezsö Balló*, Über Erstarrungserscheinungen binärer Gemenge der gesättigten, einwertigen Fettsäuren und des Wassers. Mit 4 Figuren im Text . . 439
*F. E. C. Scheffer*, Dynamische Sublimationsversuche. Mit 4 Figuren im Text. 451
*M. Le Blanc* und *F. Kerschbaum*, Elektrizitätsleitung durch Glas. Mit 7 Figuren im Text . . . . . 468
*A. Lotka*, Zur Theorie der periodischen Reaktionen . . . . . 508

Bücherschau.

Baly, E. C. C., Spektroskopie . . . . . 512
Smith, Alexander, General Chemistry for Colleges . . . . . 512

## Heft 5.

Ausgegeben am 3. Mai 1910. Seite

*Otto Scheuer*, Physikochemische Studien an binären Gemischen mit einer optisch aktiven Komponente. Mit 10 Figuren und 17 Kurven im Text . . . 513
*G. Tammann*, Über das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tiefern Temperaturen. Mit 5 Figuren im Text . . . . . 609

### Bücherschau.

Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik . . . . . 634
Berthelot, M., Die Chemie im Altertum und im Mittelalter, übersetzt von E. Kalliwode, durchgesehen, eingeleitet und mit Anmerkungen versehen von F. Struntz . . . . . 633
Brandt, K., Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens und Herz.) . 638
Dittrich, M., Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften. Quantitative Analyse . . . . . 637
Groth, P., Chemische Kristallographie. Zweiter Teil. Die organischen Oxo- und Sulfosalze . 638
Henrich, F., Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie . 632
Hinrichsen, W., Vorlesungen über chemische Atomistik . . . . . 636
van't Hoff, J. H., Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen . . . . . 634
Miethe, A., Dreifarbenphotographie nach der Natur . . . . . 632
Ramsay, William, Einleitung in das Studium der physikalischen Chemie . . . . . 640
Rimbach, E., Kleines physikalisch-chemisches Praktikum. Einführungsübungen für den Gebrauch im chemischen Unterrichtslaboratorium . . . . . 636
Rüdorff, F., Anleitung zur chemischen Analyse nebst einem Anhange: quantitative Übungen, zwölfte, verbesserte Auflage . . . . . 640
Collection of papers contributed on the occasion of the celebration of Professor J. Sakurai's jubilee. 635
Schmidt, J., Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz) . . . . . 638
Skrabal, A., Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz) . . . . . 637
Strache, H., Die Einheit der Materie, des Weltäthers und der Naturkräfte . . . . . 633
Wallerant, F., Cristallographie. Déformation des corps cristallisés, gruppements, polymorphisme, isomorphisme . . . . . 639
Wedekind, F., Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz) . . . . . 635
Weyl, Th., Die Methoden der organischen Chemie, ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium, herausgegeben unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen. Erste Lieferung: Simonis, Elementaranalyse; Dennstedt, vereinfachte Elementaranalyse; Simonis, Bestimmung des Molekulargewichtes . . . . . 639

## Heft 6.

Ausgegeben am 17. Mai 1910.

*H. G. Denham*, Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Das Gleichgewicht $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$ und die Reaktion $HCN + 2H_2 = CH_3NH_2$. Mit 2 Figuren im Text . . . . . 641
*Karl Rappenecker*, Über die Reibungskoeffizienten von Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Mit 4 Figuren im Text . . . . . 695
*J. J. van Laar*, Über Dampfspannungen von binären Gemischen. Mit 6 Figuren im Text . . . . . 723
*Albert Wigand*, Der Zustand erstarrter Schwefelschmelzen. Mit 6 Figuren im Text. 752

## Bücherschau.

Abegg, R., und F. Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen . . . . . 760
Marchlewski, R., Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffes 762
Morgan, J., Livingston, R., The Elements of Physical Chemistry . . . . . 761
Pfaundler, L., Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie in vier Bänden. Zehnte Auflage. Vierter Band, erste Abteilung, fünftes Buch: Magnetismus und Elektrizität von W. Kaufmann und A. Coehn . . . . . 759
Richards, Th. W., Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte. Deutsche Ausgabe von J. Koppel . . . . . 759
Rube, H., Die Chemie der natürlichen Farbstoffe . . . . . 762
Stoddard, J. T., Quantitative Experiments in General Chemistry . . . . . 761
Volckmar, E., Lehrgang der Chemie . . . . . 761
Zacharias, P., Die Theorie der Färbevorgänge. Geschichte, Kritik, Zusammenfassung unter einheitlichen Prinzipien . . . . . 759

# Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen.

Von

**H. Pleijel.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 11. 09.)

## Einleitung.

Das Problem, die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen zu bestimmen, ist Gegenstand vieler Arbeiten gewesen. Seit M. Plancks[1]) epochemachender Arbeit, in welcher die Potentialdifferenz zwischen zwei binären Lösungen beliebiger Zusammensetzung mit Hilfe der kinetischen Methode bestimmt wurde, haben indessen die Fortschritte hauptsächlich in mehr speziellen Erweiterungen des Planckschen Falles bestanden. So hat K. R. Johnson[2]) das Problem unter der Voraussetzung, dass alle Kationen und ebenso alle Anionen dieselbe Valenz haben, behandelt und gelöst. B. Weinstein[3]) ist auf einem etwas verschiedenen Wege zur Lösung desselben Problems gelangt. Weinstein hat ausserdem die Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen beliebiger Zusammensetzung bestimmt; also eine Erweiterung des von Nernst behandelten Problems. Weinstein hat im übrigen eine eingehende Untersuchung des Planckschen Falles angestellt. Eine Erweiterung der Nernst-Planckschen Theorie in einer andern Richtung ist Dr. J. H. Lovén[4]) und I. Guyot[5]) gelungen. Lovén hat gezeigt, dass bei isosmotischen Lösungen mit demselben Anion, aber verschiedenen Kationen die Potentialdifferenz in expliziter Form erhalten werden kann, wenn das Anion und das eine Kation einwertig sind, und das andere Kation zweiwertig ist. Guyot hat den Lovénschen Fall insofern erweitert, als er die Potentialdifferenz ohne Restriktion für die Werte der Valenzen bestimmt hat. Was

[1]) Ann. d. Physik [3] **40**, 561 (1890).
[2]) Ann. d. Physik [4] **14**, 995 (1904).
[3]) Thermodynamik, Bd. III (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 593 (1896).
[5]) Journ. Chim. Phys. **6**, 424 (1908).

das allgemeine Problem betrifft, so hat Dr. K. Holmberg[1]) versucht, zu einer Lösung desselben zu gelangen. Da er indessen von der Annahme ausgegangen ist, dass die Elektrizität, die durch die Ionenwanderung in die Schicht von den beiden Grenzelektrolyten her hineinkommt, jede die Dichte Null in der Mischschicht hat, so geht seiner Lösung alle Bedeutung ab.

I. Guyot hat in seinem oben angeführten Aufsatz nachzuweisen versucht, dass der Lösung des allgemeinen Problems unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Im folgenden hoffe ich jedoch, zeigen zu können, dass dies nicht der Fall ist.

Der Aufsatz zerfällt in zwei Teile. Der erste stellt die allgemeine Lösung dar; der zweite Anwendungen und numerische Beispiele.

## I. Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen.

### Allgemeine Voraussetzungen und Bezeichnungen.

Die beiden elektrolytischen Lösungen, zwischen welchen die Potentialdifferenz bestimmt werden soll, haben der Annahme gemäss von Anfang an eine ebene Trennungsfläche. Denken wir uns eine $x$-Achse senkrecht zu dieser Trennungsfläche gelegt, so sind alle Grössen auf Grund der Symmetrie Funktionen nur der $x$-Koordinate.

Infolge der Verschiedenheit des osmotischen Druckes bei den Ionen in den beiden Lösungen entsteht eine Ionenwanderung parallel der $x$-Achse, und es bildet sich eine Mischschicht zwischen den beiden Lösungen, in welcher Schicht alle die Ionen vorkommen, welche sich in den beiden Lösungen finden. Kationen und Anionen haben indessen verschiedene Bewegungsgeschwindigkeiten. Hierdurch kommt es in der Schicht zu elektrischen Ladungen. Das elektrische Potential, das so entsteht, wirkt auf die Wanderungen der Ionen zurück. Die Ionenwanderung wird demnach durch die osmotische Druckvariation und die elektrische Potentialgradiente gemeinsam bestimmt. Wie M. Planck gezeigt hat, entsteht sehr schnell ein praktisch genommen stationärer Zustand, so dass Konzentrationen und Potential in einem beliebigen Punkte der Schicht danach als von der Zeit unabhängig angesehen werden können. Im folgenden wollen wir einen solchen Zustand als vorhanden annehmen.

Vorausgesetzt, die Verdünnung ist so gross, dass man annehmen kann, dass der Dissociationsgrad sich in der Schicht nicht ändert, muss der elektrische Partialstrom eines Ions durch alle zur $x$-Richtung senk-

[1]) Arkiv. f. Mat., Astron. o. Fysik, Bd. 1, 1903.

rechten Ebenen gleich sein. Der Fall, dass der Dissociationsgrad variiert, wird in einem spätern Aufsatze behandelt werden.

Die elektrische Dichte in einem Punkt ändert sich nicht. Noch mehr aber, auf Grund der grossen Ladungen, welche die Ionen mit sich führen, sind wir berechtigt, überall in der Schicht die elektrische Dichte gleich Null anzunehmen.

Der totale elektrische Strom ist von dem äussern Widerstande des Stromkreises abhängig. Durch Änderung dieses äussern Widerstandes kann die Stromstärke willkürlich variiert werden. Wir müssen daher diese Stromstärke fixieren oder eine Bedingung für sie ansetzen. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, dass sie Null sei; die Behandlungsweise würde jedoch nicht nennenswert sich ändern, wenn wir eine andere Stromstärke einführen.

Fassen wir vorstehendes zusammen, so erhalten wir folgende Bedingungen für die Lösung des Problems.

1. Die elektrischen Partialströme werden durch die osmotische Druckgradiente des entsprechenden Ions und die Potentialgradiente verursacht.

2. Die elektrische Dichte ist Null.

3. Der totale elektrische Strom ist Null.

4. Die Konzentrationen sind an der Grenzebene der Schicht gegeben.

Unbekannte Funktionen von $x$ sind die Konzentrationen und das Potential. Aus (1) und (2) erhalten wir ebenso viele Gleichungen wie unbekannte Funktionen. Unbekannte Konstanten sind die Partialstromstärken. Aus den eben erwähnten Gleichungen sowie bei Kenntnis der Konzentrationen an der einen Grenze und des Wertes des Potentials an dieser Grenze werden die Konzentrationen und das Potential als Funktionen von $x$ und den konstanten Partialstromstärken bestimmt. Diese letztern sind durch die Bedingung, dass die Konzentrationen an der andern Grenzebene gegeben sind, sowie Bedingung (3) bestimmt, welche ebenso viele Gleichungen wie die Anzahl unbekannter Konstanten liefert, da an der Grenze die Konzentrationen auf Grund von (2) eine Bedingung erfüllen müssen.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein. Die Origo verlegen wir in die Grenzfläche der einen Lösung, die wir als Lösung 1 bezeichnen, und die $x$-Achse nach der andern Lösung, Lösung 2, hin gerichtet. Die Valenzen der Ionen bezeichnen wir mit $p_1$, $p_2 \ldots$ und lassen die Anionen negative Valenzen haben. Wir teilen die in der Schicht vorkommenden Ionen in Gruppen ein, so dass Ionen mit derselben Valenz

zu derselben Gruppe gehöreu. Die Konzentration eines Ions, die Anzahl g-Ionen pro ccm, bezeichnen wir mit $c_{\mu\nu}$, wo der Index $\mu$ die Gruppe angibt, welcher das Ion angehört (die Valenz $p_\mu$). Die Konzentration in der elektrolytischen Lösung 1 sei $c_{\mu\nu}'$ und in Lösung 2 $c_{\mu\nu}''$.

Unter Beweglichkeit eines Ions verstehen wir im folgenden die Geschwindigkeit, die das Ion annimmt, wenn darauf die Kraft 1 Dyne einwirkt. Diese Beweglichkeit bezeichnen wir mit $u_{\mu\nu}$, wo $\mu$ sich wieder auf die Valenz oder die Gruppe bezieht. Weiter unten werden wir die Begriffe Gruppenkonzentration und Gruppenbeweglichkeit definieren. Wir bezeichnen sie mit bzw. $c_\mu$ und $v_\mu$.

$\varphi'$ = das Potential in einem Punkt, ausgedrückt in Volt.
$\varepsilon$ = 96540 Coulomb.
$R$ = Gaskonstante = $82{\cdot}62 \cdot 10^6$.
$\vartheta$ = absolute Temperatur.

$$k = \frac{\varepsilon}{R\vartheta} \cdot 10^7.$$

$$\varphi = k\varphi'.$$

**Das Gleichungssystem.**

Die elektrische Kraft, die auf die Ionen von der Valenz $p_1$ und der Konzentration $c_{1\nu}$ wirkt, welche pro ccm vorhanden sind, ist:

$$-10^7 c_{1\nu} p_1 \varepsilon \frac{d\varphi'}{dx} \text{ dyn.}$$

Die osmotische Kraft pro ccm, die auf dieselben Ionen wirkt:

$$-\frac{d}{dx}(R\vartheta c_{1\nu}) \text{ dyn.}$$

Die Menge Grammionen, die pro Sekunde pro ccm parallel mit der Grenzebene hindurchgehen:

$$-u_{1\nu}\left[10^7 c_{1\nu} p_1 \varepsilon \frac{d\varphi'}{dx} + R\vartheta \frac{dc_{1\nu}}{dx}\right].$$

Die elektrische Stromdichte infolge der Wanderung der Ionen von der Valenz $p_1$ und der Konzentration $c_{1\nu}$:

$$-p_1 \varepsilon u_{1\nu}\left[10^7 c_{1\nu} p_1 \varepsilon \frac{d\varphi'}{dx} + R\vartheta \frac{dc_{1\nu}}{dx}\right] = I_{1\nu} \tag{1}$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{I_{1\nu}}{p_1 \varepsilon u_{1\nu} R\vartheta} &= A_{1\nu} \\ \frac{10^7 \varepsilon}{R\vartheta} &= k \\ k\varphi' &= \varphi \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

Gleichung (1) kann dann geschrieben werden:

$$\frac{dc_{1\nu}}{dx} + p_1 c_{1\nu} \frac{d\varphi}{dx} = A_{1\nu}. \tag{3}$$

Für jedes Ion erhalten wir eine derartige Gleichung.

Die elektrische Dichte soll Null sein:

$$p_1[c_{11} + c_{12} + \cdots] + p_2(c_{21} + c_{22} + \cdots] + \cdots = 0. \tag{5}$$

Der totale elektrische Strom soll Null sein:

$$\Sigma I_{\mu\nu} = 0 = -\varepsilon R\vartheta \{p_1[u_{11}A_{11} + u_{12}A_{12} + \cdots] + p_2[\,] + \cdots\}$$

oder:

$$p_1[u_{11}A_{11} + u_{12}A_{12} + \cdots] + p_2[u_{21}A_{21} + u_{22}A_{22} + \cdots] + \cdots = 0. \tag{4}$$

Wir führen den Begriff Gruppenkonzentration ein, indem wir setzen:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{11} + c_{12} + c_{13} + \cdots \\ c_2 &= c_{21} + c_{22} + c_{23} + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Auf dieselbe Weise führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{11} + A_{12} + \cdots \\ A_2 &= A_{21} + A_{22} + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Addieren wir alle Gleichungen, die zu derselben Valenz gehören, so erhalten wir die Gruppengleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1}{dx} + p_1 c_1 \frac{d\varphi}{dx} &= A_1 \\ \frac{dc_2}{dx} + p_2 c_2 \frac{d\varphi}{dx} &= A_2 \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

In diesen Gleichungen sind alle $p$ verschieden. Der Wert $\varphi^s$ muss bis auf eine Konstante unbestimmt sein. Indem wir über diese Konstante verfügen, nehmen wir an, dass für $x = 0$, $\varphi = 0$. Der Wert $\varphi$ an der andern Grenzfläche (für $x = \delta$, wenn $\delta$ die Dicke der Schicht ist) ergibt demnach die gesuchte Potentialdifferenz. Wir bezeichnen diese Potentialdifferenz mit $\pi$.

Die Gleichung (5) erhält nach Einführung der Gruppenkonzentration das Aussehen:

$$p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \cdots = 0. \tag{8}$$

Addieren wir die Gleichungen, die durch Multiplikation von (6) mit $p_1 p_2 \ldots$. erhalten werden, so erhalten wir auf Grund von (8):

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\Sigma pA}{\Sigma p^2 c}.$$

Wir schliessen im folgenden alle die Fälle aus, wo eine Konzentration in der Schicht negativ sein würde. $c$ ist demnach eine positive Grösse. Der Zähler ist konstant; $\frac{d\varphi}{dx}$ ändert demnach nicht sein Vorzeichen, und $\varphi$ muss auf dem ganzen Wege zwischen $x = 0$ und $x = \delta$ entweder steigen oder fallen. Wir wählen daher $\varphi$ als unabhängige Variable, ändern aber die Bezeichnung so, dass wir statt $\varphi$ $y$ schreiben.

Statt $\frac{dx}{d\varphi}$ führen wir $\psi(y)$ ein:

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{dx}{dy} = \psi(y).$$

Bei dieser Substitution nehmen die Gruppengleichungen (6) die Form an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1}{dy} + p_1 c_1 &= A_1 \psi \\ \frac{dc_2}{dy} + p_2 c_2 &= A_2 \psi \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{aligned}\right\}. \tag{7}$$

Wir gehen nun dazu über (4), umzutransformieren. Zu diesem Zweck integrieren wir die Gleichung:

$$p_1 c_{11} + \frac{dc_{11}}{dy} = A_{11}\psi,$$

die aus den ursprünglichen Gleichungen durch dieselbe Transformation erhalten wird, wie sie bei (7) zur Anwendung kommt. Wir erhalten:

$$c_{11} = \beta_{11} e^{-p_1 y} + A_{11} e^{-p_1 y} \int_0 \psi e^{p_1 y}\, dy,$$

wo $\beta_{11}$ eine willkürliche Konstante ist.

Der Kürze wegen führen wir die Bezeichnung ein:

$$f(y) = e^{-p_1 y} \int_0^y \psi e^{p_1 y}\, dy,$$

also:

$$c_{11} = \beta_{11} e^{-p_1 y} + A_{11} f(y).$$

Für:

$$\begin{aligned} y &= 0; \quad f(y) = 0 \quad \text{und} \quad c_{11} = c_{11}' \\ y &= \pi; \quad f(y) = f(\pi) \quad \text{und} \quad c_{11} = c_{11}''. \end{aligned}$$

Hieraus erhalten wir:

$$c_{11}'' - c_{11}' e^{-p_1\pi} = A_{11} f(\pi).$$

In gleicher Weise:

$$c_{12}'' - c_{12}' e^{-p_1\pi} = A_{12} f(\pi),$$
$$c_{13}'' - c_{13}' e^{-p_1\pi} = A_{13} f(\pi).$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Es werden diese Gleichungen multipliziert mit, bzw.:

$$u_{11},\ u_{12},\ u_{13}\ldots,$$

und addiert:

$$\Sigma u_{1\nu}(c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi}) = f(\pi)\,\Sigma u_{1\nu} A_{1\nu}.$$

Wenn die Gleichungen direkt addiert werden:

$$\Sigma\{c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi}\} = A_1 f(\pi).$$

Die Addition ist auf alle zur Gruppe I gehörige Ionen ausgedehnt.

Durch Division erhält man:

$$\Sigma u_{1\nu} A_{1\nu} = \frac{\Sigma u_{1\nu}(c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi})}{\Sigma(c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi})} \cdot A_1.$$

Wir führen den Begriff Gruppenbeweglichkeit ein, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{\Sigma u_{1\nu}\{c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi}\}}{\Sigma\{c_{1\nu}'' - c_{1\nu}' e^{-p_1\pi}\}} \\ u_2 &= \frac{\Sigma u_{2\nu}\{c_{2\nu}'' - c_{2\nu}' e^{-p_2\pi}\}}{\Sigma\{c_{2\nu}'' - c_{2\nu}' e^{-p_2\pi}\}} \end{aligned}\right| \quad (9)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Durch Einführung der Gruppenbeweglichkeit erhält nun (4) die Form:

$$p_1 u_1 A_1 + p_2 u_2 A_1 + \cdots = 0. \quad (10)$$

Hier ist zu beachten, dass eine Gruppenbeweglichkeit von $\pi$ abhängig ist ausser in folgenden Fällen:

1. Wenn die Gruppe nur ein Ion enthält. Die Gruppenbeweglichkeit fällt dann mit der Beweglichkeit dieses Ions zusammen.

2. Wenn wir dasselbe Verhältnis zwischen den Konzentrationen an der Grenze bei den zu derselben Gruppe gehörigen Ionen haben, oder mit andern Worten:

$$\frac{c_{11}''}{c_{11}'} = \frac{c_{12}''}{c_{12}'} = \frac{c_{13}''}{c_{13}'} = \cdots = n.$$

Die Gruppenbeweglichkeit ist dann:

$$u_1 = \frac{\Sigma u_{1\nu} c_{1\nu}'}{\Sigma c_{1\nu}'} = \frac{\Sigma u_{1\nu} c_{1\nu}'}{c_1'}.$$

3. Wenn alle zu der Gruppe gehörigen Ionen nur in der einen der beiden elektrolytischen Lösungen, beispielsweise in Lösung 1, vorkommen.

Solchenfalls ist $c_{1\nu}'' = 0$, und wir erhalten denselben Ausdruck für die Gruppenbeweglichkeit wieder wie in Fall 2.

Der Anschaulichkeit wegen und bei Berechnungen denken wir uns die Ionen, die derselben Gruppe (mit derselben Valenz) angehören, und die sich in demselben Elektrolyten befinden, als ein Ion. Die Konzentration dieses Ions ist, wenn wir beispielsweise Elektrolyt 2 nehmen:

$$c_\mu'' = c_{\mu_1}'' + c_{\mu_2}'' + \cdots$$

und die Beweglichkeit nach (9):

$$u_\mu'' = \frac{\Sigma u_{\mu\nu} c_{\mu\nu}''}{c_\mu''} . \qquad (V')$$

Die Ionen mit derselben Valenz, die sich in demselben Elektrolyten befinden, betrachten wir demnach als ein Ion mit einer Konzentration gleich der Summe der Konzentrationen und einer Beweglichkeit gleich dem Mittelwerte der Beweglichkeiten, wenn wir die Beweglichkeit jedes Ions ein Gewicht gleich der Konzentration des Ions erhalten lassen.

In jeder Gruppe erhalten wir also höchstens zwei Ionen, eines in jeder Lösung, und die Gruppenbeweglichkeit kann geschrieben werden:

$$u_1 = \frac{u_1'' c_1'' - u_1' c_1' . e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' . e^{-p_1 \pi}} . \qquad (V'')$$

. . . . . .

Mit diesen reduzierten Ionen erhalten wir offenbar dieselbe Bedingung dafür, dass eine Gruppenbeweglichkeit Null sein soll, wie wir sie oben erhielten.

Die Gleichungen, die wir nun für die Bestimmung des Problems erhalten haben, sind:

Das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} p_1 c_1 + \frac{dc_1}{dy} &= A_1 \psi \\ p_2 c_2 + \frac{dc_2}{dy} &= A_2 \psi \end{aligned} , \qquad (7)$$

. . . . . .

$$p_1 c + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \cdots = 0 , \qquad (8)$$

$$p_1 u_1 A_1 + p_2 u_2 A_2 + p_3 u_3 A_3 + \cdots = 0 , \qquad (10)$$

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{u_1'' c_1'' - u_1' c_1' e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' . e^{-p_1 \pi}} \\ u_2 &= \frac{u_2'' c_2'' - u_2' c_2' e^{-p_2 \pi}}{c_2'' - c_2' . e^{-p_2 \pi}} \end{aligned} . \qquad (V)$$

. . . . . .

Zu diesen Gleichungen kommen die Bedingungen hinzu, dass $c_1$ $c_2$, $c_3$ ... bei $y = 0$ die Werte $c_1'$, $c_2'$, $c_3'$ ... annehmen sollen, sowie für $y = \pi$ die Werte: $c_1''$, $c_2''$, $c_3''$ ...

**Die Lösung des Gleichungssystems.**

Im folgenden nehmen wir nur vier verschiedene Valenzen an. Die Formeln, die wir erhalten, lassen sich direkt zu dem allgemeinen Fall mit $n$ Valenzen verallgemeinern.

Wir multiplizieren die Gleichungen (7) mit bzw. $p_1$, $p_2$ ... und addieren sie.

Auf Grund der Gleichung (8) erhält man:

$$\Sigma p^2 c = \psi \Sigma p A .$$

Multiplizieren wir statt dessen mit $p_1^2$, $p_2^2$ ... und addieren und bedienen uns der eben erhaltenen Gleichung, so erhalten wir:

$$\Sigma p^3 c = \psi \Sigma p^2 A - \frac{d\psi}{dy} \Sigma p A .$$

Dadurch, dass wir auf dieselbe Weise mit Potenzen von $p$ multiplizieren, addieren und uns der zuvor mit niedrigern Potenzen erhaltenen Formeln bedienen, erhalten wir Gleichungen, die in den Konzentrationen, in $\psi$ und in den Derivaten von $\psi$ linear sind. Wir wenden die vier ersten so erhaltenen Gleichungen an, um zusammen mit (8) $\psi$ und die Konzentrationen zu bestimmen.

Wenn wir die Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \Sigma p A &= n_1 \\ \Sigma p^2 A &= n_2 \\ &\cdots \end{aligned}$$

einführen, so erhalten wir also das Gleichgewichtssystem:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma p c &= 0 \\ \Sigma p^2 c &= n_1 \psi \\ \Sigma p^3 c &= n_2 \psi - n_1 \frac{d\psi}{dy} \\ \Sigma p^4 c &= n_3 \psi - n_2 \frac{d\psi}{dy} + n_1 \frac{d^2\psi}{dy^2} \\ \Sigma p^5 c &= n_4 \psi - n_3 \frac{d\psi}{dy} + n_2 \frac{d^2\psi}{dy^2} - n_1 \frac{d^3\psi}{dy^3} \end{aligned}\right\} . \qquad (I)$$

Die Gleichung für $\psi$ wird durch Eliminierung von $c_1$, $c_2$, $c_3$ und $c_4$ erhalten. Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man die erste Gleichung mit $\Sigma pppp$, die zweite mit $-\Sigma ppp$, die dritte mit $\Sigma pp$,

die vierte mit $-\Sigma p$, sowie die fünfte mit 1 multipliziert und addiert. Das linke Membrum verschwindet dann, und wir erhalten:

$$n_1\frac{d^3\psi}{dy^3}-(n_2-n_1\Sigma p)\frac{d^2\psi}{dy^2}+(n_3-n_2\Sigma p+n_1\Sigma pp)\frac{d\psi}{dy}$$
$$-(n_4-n_3\Sigma p+n_2\Sigma pp-n_1\Sigma ppp)\psi=0.$$

$\psi$ ist demnach von der Form:

$$\psi=a_1e^{\tau_1 y}+a_2e^{\tau_2 y}+a_3e^{\tau_3 y},$$

wo $\tau_1$, $\tau_2$ und $\tau_3$ die drei Wurzeln zu der Gleichung sind:

$$n_1\tau^3-(n_2-n_1\Sigma p)\tau^2+(n_3-n_2\Sigma p+n_1\Sigma pp)\tau$$
$$-(n_4-n_3\Sigma p+n_2\Sigma pp-n_1\Sigma ppp)=0.$$

Lösen wir diese Gleichung auf, so erhalten wir die Wurzeln in den unbekannten Konstanten $A$ ausgedrückt. Statt dessen wollen wir die Wurzeln als unbekannt einführen und $A_1$, $A_2$ . . . in den drei Wurzeln ausgedrückt bestimmen. Statt $\tau_1$, $\tau_2$ und $\tau_3$ führen wir $-\nu_1$, $-\nu_2$ und $-\nu_3$ ein.

Setzen wir die Werte für $n_1$, $n_2$, $n_3$ und $n_4$ ein, so erhalten wir aus der Gleichung dritten Grades folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
n_1&=p_1A_1+p_2A_2+p_3A_3+\cdots\\
n_1\Sigma\nu&=p_1A_1(p_2+p_3+p_4)+p_2A_2(p_3+p_4+p_1)+\cdots\\
n_2\Sigma\nu\nu&=p_1A_1(p_2p_3+p_2p_4+p_3p_4)+p_2A_2(p_3p_4+p_3p_1+p_4p_1)+\cdots\\
n_1\Sigma\nu\nu\nu&=p_1A_1p_2p_3p_4+p_2A_2p_3p_4p_1+\cdots
\end{aligned}$$

Wir multiplizieren die erste Gleichung mit $p_1^3$, die zweite mit $-p_1^2$, die dritte mit $p_1$ und die vierte mit 1 und addieren.

Der Koeffizient für $p_1A_1$ ist dann:

$$p_1^3-p_1^2(p_2+p_3+p_4)+p_1(p_2p_3+p_2p_4+p_3p_4)-p_2p_3p_4$$
$$=(p_1-p_2)(p_1-p_3)(p_1-p_4).$$

Als Koeffizient für $p_2A_2$ ergibt sich auf gleiche Weise:

$$(p_2-p_2)(p_2-p_3)(p_2-p_4)=0 \text{ usw.}$$

Wir können daher schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
p_1A_1&=n_1\frac{(p_1-\nu_1)(p_1-\nu_2)(p_1-\nu_3)}{(p_1-p_2)(p_1-p_3)(p_1-p_4)}\\
p_2A_2&=n_1\frac{(p_2-\nu_1)(p_2-\nu_3)(p_2-\nu_3)}{(p_2-p_1)(p_2-p_3)(p_2-p_4)}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\}. \qquad (11)$$

Sind die Wurzeln $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$ bekannt, so erhalten wir aus diesen Gleichungen das Verhältnis zwischen den verschiedenen $A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_4$.

Unser nächster Schritt ist der, die Konzentrationen in den Wurzeln $\nu$ ausgedrückt zu bestimmen, und wir erhalten dann bei bekannten Grenzwerten der Konzentrationen die Werte für $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$, sowie $\pi$.

Wir hatten erhalten:

$$\psi = \alpha_1 e^{-\nu_1 y} + \alpha_2 e^{-\nu_2 y} + \alpha_3 e^{-\nu_3 y} \tag{12}$$

und:
$$\left.\begin{aligned} & n_1 \nu^3 + (n_2 - n_1 \Sigma p)\,\nu^2 + (n_3 - n_2 \Sigma p + n_1 \Sigma pp)\,\nu \\ & + (n_4 - n_3 \Sigma p + n_2 \Sigma pp - n_1 \Sigma ppp) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Setzen wir den Wert von $\psi$ aus (12) in die vier ersten Gleichungen von (I) ein, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma pc &= 0 \\ \Sigma p^2 c &= \Sigma n_1 \alpha_r e^{-\nu_r y} \\ \Sigma p^3 c &= \Sigma (n_2 + n_1 \nu_r)\,\alpha_r e^{-\nu_r y} \\ \Sigma p^4 c &= \Sigma (n_3 + n_2 \nu_r + n_1 \nu_r^2)\,\alpha_r e^{-\nu_r y} \end{aligned}\right\}. \tag{14}$$

Wir multiplizieren diese Gleichungen mit bzw. $-\Sigma' ppp$, $\Sigma' pp$, $-\Sigma' p$ und 1, wobei die Addition auf $p_2$, $p_3$ und $p_4$ ausgedehnt wird, und addieren:

$$p_1 (p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)\, c_1 = \Sigma \{n_1 \nu_r^2 + (n_2 - n_1 \Sigma' p)\,\nu_r + n_3 - n_2 \Sigma' p + n_1 \Sigma' pp\}\,\alpha_r e^{-\nu_r y}.$$

Wir verlängern die Glieder auf der rechten Seite mit $p_1 - \nu_r$:

$$p_1 (p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)\, c_1 = + \Sigma \{- n_1 \nu_r^3 - (n_2 - n_1 \Sigma p)\,\nu_r^2 - (n_3 - n_2 \Sigma p + n_1 \Sigma pp)\,\nu_r + p_1 (n_3 - n_2 \Sigma' p + n_1 \Sigma' pp)\} \frac{\alpha_r e^{-\nu_r y}}{p_1 - \nu_r},$$

oder auf Grund von (13):

$$p_1 (p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)\, c_1 = \Sigma \{n_4 - n_3 \Sigma' p + n_2 \Sigma' pp - n_1 \Sigma' ppp\} \frac{\alpha_r e^{-\nu_r y}}{p_1 - \nu_r},$$

wenn hier die Werte von $n_1$, $n_2$, $n_3$ und $n_4$ einsetzen:

$$p_1 (p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)\, c_1 = \Sigma p_1 A_1 (p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4) \cdot \frac{\alpha_r e^{-\nu_r y}}{p_1 - \nu_r},$$

also:

$$\begin{aligned} c_1 &= A_1 \Sigma \frac{\alpha_r e^{-\nu_r y}}{p_1 - \nu_r} \\ c_2 &= A_2 \Sigma \frac{\alpha_r e^{-\nu_r y}}{p_2 - \nu_r} \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{VI}$$

Für $y = 0$ sollen nun $c_1$, $c_2$ ... die Werte:

$$c_1', c_2', \ldots$$

annehmen, woraus:

$$c_1' = A_1 \Sigma \frac{\alpha_r}{p_1 - \nu_r},$$

$$c_2' = A_2 \Sigma \frac{\alpha_r}{p_2 - \nu_r},$$

$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots$$

Die Gleichungen bestimmen $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\alpha_3$. Wir wollen indessen die Gleichungen (VI) in eine etwas andere Form bringen, indem wir $\alpha_r e^{-\nu_r y}$ in $c_1$, $c_2$, $c_3$ und $c_4$ ausgedrückt bestimmen. Dies kann direkt durch Auflösung des Systems geschehen, das drei von den Gleichungen (VI) liefern. Jedoch wollen wir auf eine andere Weise zuwegegehen.

Wir führen die Abkürzungen:

$$h_2 = \Sigma p^2 c,$$
$$h_3 = \Sigma p^3 c,$$
$$h_4 = \Sigma p^4 c,$$
$$\ldots \quad \ldots$$

ein und multiplizieren die drei letzten Gleichungen in System (14) mit bzw.:

$$\nu_1^2 - \nu_1 \Sigma p + \Sigma pp,$$
$$\nu_1 - \Sigma p,$$
$$1,$$

worauf wir sie addieren:

$$\begin{aligned} h_2[\nu_1^2 - \nu_1 \Sigma p + \Sigma pp] + h_3[\nu_1 - \Sigma p] + h_4 \\ = \Sigma \{n_1(\nu_1^2 - \nu_1 \Sigma p + \Sigma pp) + (n_2 + n_1 \nu_r)(\nu_1 - \Sigma p) \\ + n_3 + \nu_r n_2 + \nu_r^2 n_1\} \alpha_r e^{-\nu_r y} \\ = \Sigma \{n_1 \nu_1^2 + \nu_1(n_2 - n_1 \Sigma p) + n_3 - n_2 \Sigma p + n_1 \Sigma pp \\ + n_1 \nu_r \nu_1 + n_1 \nu_r^2 + \nu_r(n_2 - n_1 \Sigma p)\} \alpha_r e^{-\nu_r y}. \end{aligned}$$

Aus der Gleichung dritten Grades, welche die Wurzeln $\nu$ bestimmt, ergibt sich:

$$n_1 \nu_1^2 + (n_2 - n_1 \Sigma p)\nu_1 + (n_3 - n_2 \Sigma p + n_1 \Sigma pp) = n_1 \nu_2 \nu_3,$$
$$n_2 - n_1 \Sigma p = -n_1(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3).$$

Also:
$$\begin{aligned} h_2[\nu_1^2 - \nu_1 \Sigma p + \Sigma pp] + h_3[\nu_1 - \Sigma p] + h_4 \\ = n_1 \Sigma \{\nu_2 \nu_3 + \nu_r \nu_1 + \nu_r^2 - \nu_r(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)\} \alpha_r e^{-\nu_r y} \\ = n_1 \Sigma (\nu_r - \nu_2)(\nu_r - \nu_3) \alpha_r e^{-\nu_r y} \\ = n_1 (\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3) \alpha_1 e^{-\nu_1 y}. \end{aligned}$$

Wir erhalten demnach:

$$a_1 e^{-\nu_1 y} = \frac{h_2(\nu_1^2 - \nu_1 \Sigma p + \Sigma pp) + h_3(\nu_1 - \Sigma p) + h_4}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)}$$

$$= \frac{p_1^2 c_1[\nu_1^2 - \nu_1(p_2 + p_3 + p_4) + p_2 p_3 + p_2 p_4 + p_3 p_4] + p_3^2 c^2[\,] + \cdots}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)}.$$

Für den Zähler führen wir die Bezeichnung $z(\nu_1)$ ein, und die Werte, die der Zähler für $c_r = c_r'$ und $c_r = c_r''$ annimmt, bezeichnen wir mit bzw. $z'(\nu_r)$ und $z''(\nu_r)$. Wir erhalten dann:

$$\left.\begin{aligned} a_1 e^{-\nu_1 y} &= \frac{z(\nu_1)}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)} \\ a_2 e^{-\nu_2 y} &= \frac{z(\nu_2)}{n_1(\nu_2 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_3)} \\ a_3 e^{-\nu_3 y} &= \frac{z(\nu_2)}{n_1(\nu_3 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)} \end{aligned}\right\}. \qquad (15)$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir dann $a_1$, $a_2$ und $a_3$ durch die Bedingung bestimmt, dass die Konzentrationen an der Grenze $y = 0$ gegebene Werte annehmen sollen. Hieraus ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{z'(\nu_1)}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)} \\ a_2 &= \frac{z'(\nu_2)}{n_1(\nu_2 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_3)} \\ a_3 &= \frac{z'(\nu_3)}{n_1(\nu_3 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)} \end{aligned}\right\}. \qquad (16)$$

Bisher sind $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$ keine Bedingungen auferlegt worden. Wir erhalten solche, indem wir die Bedingung dafür bestimmen, dass die Konzentrationen an der Grenze $y = \pi$ gegebene Werte annehmen sollen. Wir erhalten:

$$a_1 e^{-\nu_1 \pi} = \frac{z''(\nu_1)}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)},$$

$$a_2 e^{-\nu_2 \pi} = \frac{z''(\nu_2)}{n_1(\nu_2 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_1)},$$

$$a_3 e^{-\nu_3 \pi} = \frac{z''(\nu_3)}{n_1(\nu_3 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)},$$

oder, wenn wir die Werte für $a_r$ einsetzen, aus (16):

$$z'(\nu_1) = z''(\nu_1) \cdot e^{\nu_1 \pi},$$
$$z'(\nu_2) = z''(\nu_2) \cdot e^{\nu_2 \pi},$$
$$z'(\nu_3) = z''(\nu_3) \cdot e^{\nu_3 \pi}.$$

Die drei Wurzeln $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$ sollen also derselben transzendenten Gleichung genügen:

$$z'(v) = z''(v) \cdot e^{v\pi}. \qquad \text{(III)}$$

Indessen ist hier $\pi$ unbekannt. Wir müssen daher noch eine Beziehung zwischen $\pi$, $v_1$, $v_2$ und $v_3$ haben. Diese wird aus Bedingung (10) erhalten unter Anwendung der Werte für $A_1, A_2, \ldots$, die wir in Formel (11) erhalten haben. Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} u_1 \frac{(p_1 - v_1)(p_1 - v_2)(p_1 - v_3)}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)} \\ + u_2 \frac{(p_2 - v_1)(p_2 - v_2)(p_2 - v_3)}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)} + \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II)}$$

Wir führen abkürzungsweise ein:

$$\frac{u_1}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)} = \bar{u}_1,$$

$$\frac{u_2}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)} = \bar{u}_2,$$

. . . . . .

und können dann (II) in der Form schreiben:

$$v_1 v_2 v_3 \Sigma \bar{u} - \Sigma v v \cdot \Sigma p \bar{u} + \Sigma v \cdot \Sigma p^2 \bar{u} - \Sigma p^3 \bar{u} = 0. \qquad \text{(II')}$$

(II) und (III) bilden vier Gleichungen, welche $v_1$, $v_2$, $v_3$ und $\pi$ bestimmen. Wir werden später sehen, dass diese Grössen auch eindeutig bestimmt werden.

In den obigen Deduktionen haben wir $n_1$ durch Division weggeschafft. Der Vollständigkeit halber müssen wir daher untersuchen, unter welchen Bedingungen $n_1$ Null wird.

$$n_1 = p_1 A_1 + p_2 A_2 + \cdots$$

Wenn wir (6) mit bzw. $p_1, p_2, \ldots$ multiplizieren und addieren, sowie Gleichung (8) anwenden, so erhalten wir:

$$\frac{d\varphi}{dx} \Sigma p^2 c = \Sigma p A = n_1 = 0.$$

Da $\Sigma p^2 c$ nicht Null sein kann, indem wir vorausgesetzt haben, dass alle Konzentrationen positiv sein sollen, so erhalten wir:

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0,$$

also: $$\varphi = \text{konst.} = 0$$

und: $$\pi = 0.$$

$n_1$ ist also Null nur für den Fall, dass der gesuchte Potentialunterschied Null ist.

Wird in (6) $\varphi = 0$ eingesetzt, so erhalten wir durch Integration:

$$c_1 = A_1 x + B_1,$$
$$c_2 = A_2 x + B_2.$$
. . . . . .

Für $x = 0$ ist: $c_r = c_r'$,
„ $x = \delta$ „ $c_r = c_r''$.
Hieraus folgt: $B_r = c_r'$,
$$A_r = \frac{c_r'' - c_r'}{\delta}.$$

Werden diese Werte in Gleichung (10) eingesetzt, so erhält man:
$$p_1 u_1 c_1' + p_2 u_2 c_2' + \cdots = p_1 u_1 c_1'' + p_2 u_2 c_2'' + \cdots$$
Wir werden später sehen, dass diese Bedingung die notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist, dass $\pi$ Null sei.

**Die Lösung des Problems.**

Wir haben im vorhergehenden die Bezeichnungen eingeführt:
Gruppenkonzentration:
$$c_1 = c_{11} + c_{12} + c_{13} + \cdots$$
$$c_2 = c_{21} + c_{22} + c_{23} + \cdots$$
. . . . . .

Gruppenkonzentration in Elektrolyt 1:
$$c_1' = c_{11}' + c_{12}' + c_{13}' + \cdots$$
$$c_2' = c_{21}' + c_{22}' + c_{23}' + \cdots$$
. . . . . .

Gruppenkonzentration in Elektrolyt 2:
$$c_1'' = c_{11}'' + c_{12}'' + c_{13}'' + \cdots$$
$$c_2'' = c_{21}'' + c_{22}'' + c_{23}'' + \cdots$$
. . . . . .

Beweglichkeit der Ionen, welche Ionen von derselben Valenz in Lösung 1 ersetzen:
$$u_1' = \frac{c_{11}' u_{11} + c_{12}' u_{12} + \cdots}{c_{11}' + c_{12}' + c_{13}' + \cdots}$$
$$u_2' = \frac{c_{21}' u_{21} + c_{22}' u_{22} + \cdots}{c_{21}' + c_{22}' + c_{23}' + \cdots}$$
. . . . . .

Beweglichkeit der Ionen, welche Ionen von derselben Valenz in Lösung 2 setzen:
$$u_1'' = \frac{c_{11}'' u_{11} + c_{12}'' u_{12} + \cdots}{c_{11}'' + c_{12}'' + c_{13}'' + \cdots}$$
$$u_2'' = \frac{c_{21}'' u_{21} + c_{22}'' u_{22} + \cdots}{c_{21}'' + c_{22}'' + c_{23}'' + \cdots}$$
. . . . . .

Der erste Index bezieht sich auf die Valenz und der zweite auf die verschiedenen Ionen von derselben Valenz.

Die Gruppenbeweglichkeiten wurden definiert durch:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{u_1'' c_1'' - u_1' c_1' \,.\, e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' \,.\, e^{-p_1 \pi}} \\ u_2 &= \frac{u_2'' c_2'' - u_2' c_2' \,.\, e^{-p_2 \pi}}{c_2'' - c_2' \,.\, e^{-p_2 \pi}} \end{aligned}\right\} \tag{V}$$

Wir führten die Bezeichnung ein:

$$\left.\begin{aligned} z(\nu) = {} & p_1^2 c_1 [\nu^2 - \nu(p_2 + p_3 + p_4) + p_2 p_3 + p_2 p_4 + p_3 p_4] \\ & + p_2^2 c_2 [\nu^2 - \nu(p_3 + p_4 + p_1) + p_3 p_4 + p_3 p_1 + p_4 p_1] + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{IX}$$

Auf Grund von (8) können wir auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \nu \,.\, z(\nu) = {} & c_1 p_1^2 (\nu - p_2)(\nu - p_3)(\nu - p_4) \\ & + c_2 p_2^2 (\nu - p_3)(\nu - p_4)(\nu - p_1) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{IX'}$$

$z'(\nu)$ und $z''(\nu)$ sind die Werte, welche $z(\nu)$ annimmt, wenn für die Konzentrationen die Grenzkonzentrationen eingesetzt werden.

Der gesuchte Potentialunterschied wird als der Wert von $\pi$ erhalten, für welchen die drei Wurzeln $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$ der transzendenten Gleichung:

$$z'(\nu) = z''(\nu) \,.\, e^{\nu \pi} \tag{III}$$

der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} & u_1 \frac{(p_1 - \nu_1)(p_1 - \nu_2)(p_1 - \nu_3)}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)} \\ & \quad + u_2 \frac{(p_2 - \nu_1)(p_2 - \nu_2)(p_2 - p_3)}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)} + \cdots = 0 \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

genügen. Diese letztere Formel kann auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} & \nu_1 \nu_2 \nu_3 - (\nu_1 \nu_2 + \nu_1 \nu_3 + \nu_2 \nu_3) \,.\, \Sigma p \bar{u} \\ & \quad + (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \Sigma p^2 \bar{u} - \Sigma p^3 \bar{u} = 0 \,, \end{aligned}\right\} \tag{II'}$$

wo:

$$\bar{u}_1 = \frac{u_1}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)},$$

$$\bar{u}_2 = \frac{u_2}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)},$$

. . . . . .

Nachdem die Wurzeln $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$, sowie $\pi$ bestimmt worden sind, erhalten wir das Potential $y$ in einem Punkte der Schicht und die Dicke der Schicht als Funktionen des Abstandes $x$ von der Grenzebene gegen Lösung 1 durch die transzendenten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= \sum_{r=1}^{3} \frac{a_r}{\nu_r}(1 - e^{-\nu_r y}) \\ \delta &= \sum_{r=1}^{3} \frac{a_r}{\nu_r}(1 - e^{-\nu_r y}) \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(VII)}$$

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{z'(\nu_1)}{n_1(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3)} \\ a_2 &= \frac{z'(\nu_2)}{n_1(\nu_2 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_3)} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\}. \qquad (16)$$

Die Gruppenkonzentrationen in der Schicht enthält man aus den Formeln:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= A_1 \sum_{r=1}^{3} \frac{a_r}{p_1 - \nu_r} e^{-\nu_r y} \\ c_2 &= A_2 \sum_{r=1}^{3} \frac{a_r}{p_2 - \nu_r} e^{-\nu_r y} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\}^{1}, \qquad \text{(VI)}$$

wo:

$$\left.\begin{aligned} p_1 A_1 &= n_1 \frac{(p_1 - \nu_1)(p_1 - \nu_2)(p_1 - \nu_3)}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)} \\ p_2 A_2 &= n_1 \frac{(p_2 - \nu_1)(p_2 - \nu_2)(p_2 - \nu_3)}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\}. \qquad (11)$$

Die oben angegebenen Formeln gelten für vier Valenzen, sie können aber offenbar direkt zu dem Fall verallgemeinert werden, dass $n$ Stück verschiedene Valenzen haben. Es dürfte unnötig sein, die generellen Formeln aufzuschreiben.

Wenn die Anzahl Valenzen $n$ ist, ist $z(\nu)$ von dem Grade $n - 2$.

Aus IX′ geht hervor, dass wir die transzendente Gleichung III in der Form schreiben können:

$$e^{\nu\pi} = \frac{\sum_{r=1}^{3} \frac{p_r^2 c_r'}{\nu - p_r}}{\sum_{r=1}^{3} \frac{p_r^2 c_r''}{\nu - p_r}}. \qquad \text{(III′)}$$

Wenn $z'(\nu) = 0$ und $z''(\nu) = 0$ einige gemeinsame Wurzeln haben, so sind diese unter die Wurzeln $\nu$ mitzuzählen. Indem man die ge-

meinsamen Wurzeln wegdividiert, wird die Gradzahl von $z(\nu)$ entsprechend gesenkt.

$n_1$ bleibt unbestimmt. Dies wirkt jedoch nicht auf $\pi$ und auf die Konzentrationen ein. Dagegen wird $\delta$ hierdurch unbestimmt.

Der Vollständigkeit halber wollen wir auch die Formel für die Konzentration eines Ions herleiten. Wir wählen $c_{1\nu}$. Dadurch, dass wir für $c_{1\nu}$ dieselbe Integration ausführen, wie sie auf S. 6 für $c_{11}$ ausgeführt worden ist, erhalten wir:

$$c_{1\nu} = \beta_{1\nu} e^{-p_1 y} + e^{-p_1 y} \cdot A_{1\nu} \int_0^y e^{p_1 y} \psi dy.$$

Für $y = 0$ soll $c_{1\nu} = c'_{1\nu}$ sein. Hieraus erhalten wir:

$$\beta_{1\nu} = c_{1\nu}.$$

Führen wir ferner den Wert $\psi$ aus (12) ein, so erhalten wir:

$$c_{1\nu} = c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 y} + A_{1\nu} \left\{ \sum \frac{\alpha_\nu}{p_1 - \nu_r} e^{-\nu_r y} - e^{-p_1 y} \sum \frac{\alpha_r}{p_1 - \nu_r} \right\}$$

oder aus VI:

$$c_{1\nu} = c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 y} + \frac{A_{1\nu}}{A_1} \{ c_1 - c_1' \cdot e^{-p_1 y} \}.$$

Für $y = \pi$ soll $c_{1\nu} = c''_{1\nu}$ sein. Hieraus ergibt sich:

$$\frac{A_{1\nu}}{A_1} = \frac{c''_{1\nu} - c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' e^{-p_1 \pi}}.$$

Folglich:

$$c_{1\nu} = c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 y} + \frac{c''_{1\nu} - c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' \cdot e^{-p_1 \pi}} \{ c_1 - c_1' \cdot e^{-p_1 y} \}.$$

Mit einer kleinen Umformung können wir schreiben:

$$c'_{1\nu} = \frac{c'_{1\nu} c_1'' - c_1' c''_{1\nu}}{c_1'' - c_1 \cdot e^{-p_1 \pi}} \cdot e^{-p_1 y} + \frac{c_{1\nu} - c'_{1\nu} \cdot e^{-p_1 \pi}}{c_1'' - c_1' \cdot e^{-p_1 \pi}} c_1.$$

Aus dieser Formel geht hervor, dass auch, wenn die Gruppenkonzentrationen in der Grenzschicht linear ist, dies im allgemeinen nicht der Fall mit den Konzentrationen der einzelnen Ionen ist.

### Geometrische Deutung.

Wir können die Lösung geometrisch betrachten, indem wir $\nu$ als Abszisse nehmen und als Ordinate eine Grösse $\xi$ einführen, definiert nach der Gleichung:

$$\xi = \nu\pi - \log h,$$

wo $h$ das Verhältnis zwischen der Summe der Konzentrationen an der Grenzschicht ist, also:

$$h = \frac{C'}{C''} = \frac{\Sigma c'}{\Sigma c''}.$$

Wir führen statt $c_1'$, $c_2'$, .... und $c_1''$, $c_2''$, ... ein:

$$\bar{c}_1' = \frac{c_1'}{C'},$$

$$\bar{c}_2' = \frac{c_2'}{C'},$$

.....

$$\bar{c}_1'' = \frac{c_1''}{C''},$$

$$\bar{c}_2'' = \frac{c_2''}{C''},$$

.....

sowie $\bar{z}(\nu)$, was $z(\nu)$ wird, wenn wir diese „reduzierten" Konzentrationen einführen.

Gleichung III kann dann geschrieben werden:

$$\nu\pi - \log h = \log \frac{\bar{z}'(\nu)}{\bar{z}''(\nu)}.$$

Unsere Lösung kann dann so ausgedrückt werden, dass wir durch den Punkt:

$$\xi = -\log h,$$
$$\nu = 0$$

eine gerade Linie ziehen sollen, welche die Kurve:

$$\xi = \log \frac{\bar{z}'(\nu)}{\bar{z}''(\nu)}$$

in $n-1$ Punkten schneidet (wenn die Anzahl der Valenzen $n$ ist), deren Abszissen der Gleichung, welche II entspricht, genügen. Der gesuchte Potentialunterschied $\pi$ ist dann der Winkelkoeffizient für diese gerade Linie.

Wie die numerische Bestimmung von $\pi$ mit Anwendung sukzessiver Approximationen vor sich geht, wird durch später zu behandelnde Beispiele gezeigt werden.

### Die Eigenschaften der Kurve.

Die Berechnung von $\pi$ erleichtert es sehr, wenn man die allgemeinen Eigenschaften der Kurve:

$$\xi = \log \frac{\bar{z}'(\nu)}{\bar{z}''(\nu)}$$

kennt.

1. Die Kurve geht durch die Origo.

Setzen wir $\nu = 0$, so erhalten wir:

$$\xi = \log \frac{p_1^2 \bar{c}_1'(p_2p_3 + p_2p_4 + p_3p_4) + p_2^2 \bar{c}_2'(\ ) + \cdots}{p_1^2 \bar{c}_1''(p_2p_3 + p_2p_4 + p_3p_4) + p_2^2 \bar{c}_2''(\ ) + \cdots},$$

wir können aber schreiben:

$$\begin{aligned} &p_1^2 \bar{c}''(p_2p_3 + p_2p_4 + p_3p_4) + p_2^2 \bar{c}_2(\ ) + \cdots \\ &\quad = p_1 \bar{c}_1''(p_1p_2p_3 + p_1p_2p_4 + p_1p_3p_4 + p_2p_3p_4) + p_2 \bar{c}_2''(\ ) + \cdots \\ &\qquad - p_1p_2p_3p_4(\bar{c}_1'' + \bar{c}_2'' + \cdots) \\ &\qquad\qquad = -p_1p_2p_3p_4. \end{aligned}$$

Für den Zähler erhalten wir denselben Ausdruck, also:

$$\xi_0 = \log 1 = 0.$$

2. Die Kurve hat $(n-1)$-Zweige.

Wir nehmen an:

$$p_1 > p_2 > p_3 > p_4,$$

$$z(\nu) = c_1' p_1^2 \{\nu^2 - \nu(p_2 + p_3 + p_4) + p_2p_3 + p_2p_4 + p_3p_4\} + \cdots$$

Wenn wir mit $\nu$ multiplizieren:

$$\begin{aligned} \nu z(\nu) &= c_1 p_1^2 \{\nu^3 - \nu^2(p_2 + p_3 + p_4) \\ &\qquad + \nu(p_2p_3 + p_2p_4 + p_3p_4 - p_2p_3p_4\} + \cdots \\ &= c_1 p_1^2(\nu - p_2)(\nu - p_3)(\nu - p_4) + c_2 p_2^2(\nu - p_1)(\nu - p_3)(\nu - p_4) + \cdots \end{aligned}$$

Wenn nur sukzessiv $\nu = p_1$; $\nu = p_2$; $\nu = p_3$; $\nu = p_4$ einsetzen:

| | | |
|---|---|---|
| Für | $\nu = p_1$ | $z.\nu = c_1 p_1^2(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4) > 0$ |
| „ | $\nu = p_2$ | $z.\nu = c_2 p_2^2(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4) < 0$ |
| „ | $\nu = p_3$ | $z.\nu = c_3 p_3^2(p_3 - p_1)(p_3 - p_2)(p_3 - p_4) > 0$ |
| „ | $\nu = p_4$ | $z.\nu = c_4 p_4^2(p_4 - p_1)(p_4 - p_2)(p_4 - p_3) < 0.$ |

Die Gleichung $\nu . z(\nu) = 0$ hat daher die drei Wurzeln reell und zwischen den vier $p$-Werten belegen, je eine Wurzel zwischen zwei sukzessiven $p$ belegen.

Die Gleichung $z(\nu) = 0$ hat demnach zwei Wurzeln, die zwischen je zwei sukzessiven $p$-Werten belegen sind, mit Ausnahme des Intervalls, welches $\nu = 0$ enthält.

Falls wir $n$ Stück Valenzen haben, hat auf gleiche Weise $z(\nu) = 0$ seine $n-2$ Wurzeln reell und je eine zwischen den sukzessiven $p$-Werten belegen, mit Ausnahme des Intervalls, welches Null enthält.

Für den Fall, dass eine Konzentration Null ist, wird offenbar der entsprechende $p$-Wert eine Wurzel.

Nehmen wir den Fall aus, dass $z'(v) = 0$ und $z''(v) = 0$ eine oder mehrere Wurzeln gemeinsam haben, wodurch die Gradzahl für $\frac{z'(v)}{z''(v)}$ gesenkt werden würde, so erhalten wir $\xi = -\infty$ für jede Wurzel von $z''(v) = 0$ und $\xi = +\infty$ für jede Wurzel zu $z'(v) = 0$.

Wir haben daher im allgemeinen zwei $(n-2)$ vertikale Asymptoten.

Zwischen zwei sukzessiven $p$-Werten, die nicht den Koordinatenanfang einschliessen, erhalten wir demnach zwei vertikale Asymptoten. Zwischen diesen Asymptoten wird $\xi$ komplex, da $\xi$ für die $p$-Werte, welche die Grenzen des Intervalls bilden, reell ist. Wir erhalten demnach einen Zweig für jeden $p$-Wert, ausser für diejenigen, welche die Origo einschliessen. Für diese beiden letztgenannten $p$-Werte erhalten wir nur einen Zweig. Insgesamt erhalten wir also $n-1$ Zweige.

Alle Zweige ausser den zwei äussersten haben zwei vertikale Asymptoten. Die zwei äussersten haben je ihre vertikale Asymptote, sowie eine gemeinsame horizontale.

Denn für $v = +\infty$ nimmt $\zeta$ denselben Wert:

$$\xi = \log \frac{\Sigma \bar{c}'_\mu p_\mu^2}{\Sigma \bar{c}''_\mu p_\mu^2}$$

an, der demnach die Gleichung für die horizontale Asymptote darstellt.

Folgende Punkte liegen auf der Kurve:

$$v = p_1 \quad \xi_1 = \log \frac{\bar{c}_1'}{\bar{c}_1''}$$

$$v = p_2 \quad \xi_2 = \log \frac{\bar{c}_2'}{\bar{c}_2''}$$

$$v = p_3 \quad \xi_3 = \log \frac{\bar{c}_3'}{\bar{c}_3''}$$

. . . . . .

$$v = 0 \quad \xi_0 = 0.$$

**Allgemeine Sätze.**

1. Wenn alle Konzentrationen in derselben Proportion zunehmen, bleibt der Potentialunterschied unverändert.

Die Gruppenbeweglichkeiten bleiben unverändert, also Gleichung

(II) unverändert. Das Gleiche ist offenbar auch der Fall bei (III). $\pi$ bleibt daher unverändert.

2. Nernsts Superpositionsprinzip gilt in dem allgemeinen Falle.

Dies folgt direkt aus dem vorhergehenden Satze.

Diese beiden Sätze sind von Nernst aufgestellt, und ihre Gültigkeit ist von Planck bewiesen worden. Sie werden hier nur der Vollständigkeit wegen angeführt.

3. Wenn alle Valenzen in derselben Proportion zunehmen, nimmt $\pi$ in derselben Proportion ab.

Denn wenn wir in (II) und (III) statt $\pi$, $\nu$ und $p_\mu$ einführen, $\frac{\pi}{m}$, $\nu m$ und $p_\mu$, so bleiben diese beiden Gleichungen unverändert.

4. Wenn die beiden elektrolytischen Lösungen isosmotisch sind, ist eine der Wurzeln $\nu$ gleich Null.

Für $\nu = 0$ wird $z(\nu)$:

$$\begin{aligned} z(0) &= c_1 p_1^2 (p_2 p_3 + p_2 p_4 + p_3 p_4) + c_2 p_2^2 (p_1 p_3 + p_1 p_4 + p_3 p_4 + \cdots \\ &= (c_1 p_1 + c_2 p_2 + \cdots)(p_1 p_2 p_3 + p_1 p_2 p_4 + p_1 p_3 p_4 + p_2 p_3 p_4) - \\ &\quad - p_1 p_2 p_3 p_4 (c_1 + c_2 + c_3 + \cdots) = - p_1 p_2 p_3 p_4 \cdot C. \end{aligned}$$

Also: $$\frac{z'(0)}{z''(0)} = \frac{C'}{C''} = 1.$$

5. Der Potentialunterschied ist unabhängig von der Dicke der Grenzschicht.

6. Ohne dass der Potentialunterschied geändert wird, kann ein beliebiges Ion durch zwei oder mehr Ionen derselben Valenz unter der Bedingung ersetzt werden, dass eines dieser Ionen grössere und eines geringere Beweglichkeit als das ursprüngliche Ion hat.

Der Potentialunterschied hängt nach II und III ab von Gruppenkonzentration und Gruppenbeweglichkeit. Bleiben diese unverändert, so bleibt daher auch der Potentialunterschied unverändert. Es seien $u_1$ die Beweglichkeit des ursprünglichen Ions, sowie $c_1'$ und $c_2''$ die Konzentrationen an den Grenzen; $u_{11}$, $u_{12}$, $u_{13}$, ....und $c_{11}'$, $c_{12}'$...., $c_{11}''$, $c_{12}''$..... Beweglichkeiten und Konzentrationen der Ionen, welche dasselbe ersetzen sollen. Die Gleichungen, welche die neuen Konzentrationen und Beweglichkeiten dann zu erfüllen haben, sind:

$$c_{11}'' + c_{12} + \cdots = c_1'',$$
$$c_{11}' + c_{12}' + \cdots = c_1',$$

$$\frac{u_{11}c_{11}'' + u_{12}c_{12}'' + \cdots}{c_1''} = u_1,$$

$$\frac{u_{11}c_{11}' + u_{12}c_{12}' + \cdots}{c_1'} = u_1.$$

Diese Gleichungen können stets unter der bezüglich der Beweglichkeiten $u_{11}$, $u_{12}$, .... aufgestellten Voraussetzung erfüllt werden.

Die Gruppenbeweglichkeit ist dann nach V:

$$= \frac{u_1 c_1'' - u_1 c_1' e^{-p_1\pi}}{c_1'' - c_1' e^{-p_1\pi}} = u_1.$$

Die Gleichung II bleibt daher unverändert, und wir erhalten denselben $\pi$-Wert.

Für den Fall, dass wir ein Ion durch zwei andere ersetzen, werden die neuen Konzentrationen definitiv bestimmt. Wir erhalten für Lösung 2:

$$c_{11}'' + c_{12}'' = c_1'',$$

$$u_{11}c_{11}'' + u_{12}c_{12}'' = u_1 c_1'',$$

also:

$$c_{11}'' = c_1'' \cdot \frac{u_1 - u_{12}}{u_{11} - u_{12}},$$

$$c_{12}'' = c_1'' \cdot \frac{u_{11} - u_1}{u_{11} - u_{12}}.$$

7. Die Kurve IV ist unabhängig von den Beweglichkeiten. Für einen bestimmten Wert von $\pi$ und die Konzentrationen erhalten wir daher eine lineare Gleichung zwischen den Beweglichkeiten. Wenn daher die Ionen in einem bestimmten Fall gegen andere von derselben Valenz ausgetauscht werden, so erhalten wir denselben Potentialunterschied, wenn diese Gleichung zwischen den Beweglichkeiten erfüllt ist.

## II. Anwendung auf Einzelfälle.

Wir wollen nun die allgemeinen Formeln auf besondere Fälle anwenden.

Wir haben oben gesehen, dass $z(\nu)$ eine Gradzahl hat, die um zwei geringer ist als die Anzahl Valenzen. Es ist daher ein natürliches Verfahren, die Spezialfälle nach der Anzahl Valenzen zu ordnen. Für $n = 2$ wird $z(\nu)$ konstant; für $n = 3$ vom ersten Grade, für $n = 4$ vom zweiten Grade usw. Indessen dürfen wir auch nicht vergessen, dass die Gradzahl auch gesenkt wird, wenn $z'(\nu)$ und $z''(\nu)$ eine oder mehrere gemeinsame Wurzeln haben. Für jede gemeinsame Wurzel wird die Gradzahl um 1 erniedrigt. Die gemeinsamen Wurzeln genügen der Gleichung III und sind daher unter die Wurzeln $\nu_1$, $\nu_2$, .... zu

rechnen. Wenn die beiden Lösungen isosmotisch sind, und zwar nur in diesem Falle, ist $\nu = 0$ eine Wurzel von III. Was die Anzahl Ionen betrifft, so haben wir diese Anzahl dadurch reduziert, dass wir die in demselben Elektrolyt vorkommenden, die dieselbe Valenz haben, durch ein einziges Ion von derselben Valenz ersetzen. Wir haben demnach höchstens zwei Ionen von jeder Valenz, eins in jeder der beiden Lösungen. Das Ion in einer der Lösungen, das eine Anzahl gleichwertiger Ionen ersetzt, hat eine Konzentration gleich der Summe der einzelnen Konzentrationen und eine Beweglichkeit gleich dem Mittelwert der Beweglichkeiten, wenn diesen ein Gewicht gleich der entsprechenden Konzentration beigelegt wird.

Von den oben angegebenen Gesichtspunkten aus können wir die bisher gelösten Fälle folgendermassen charakterisieren:

Weinsteins Fall: Die Konzentrationen in den beiden Lösungen sind proportional, d. h.:

$$\frac{c_1''}{c_1'} = \frac{c_2''}{c_2'} = \frac{c_3''}{c_3'} = \ldots = \frac{1}{h} = \frac{C'}{C''}.$$

In diesem Falle werden alle Wurzeln von $z'(\nu) = 0$ und $z''(\nu) = 0$ gemeinsam, weshalb III geschrieben werden kann:

$$e^{\nu\pi} = h.$$

Setzen wir die Wurzeln von $z'(\nu) = 0$ in II ein, so wird diese eine Gleichung ersten Grades zur Bestimmung der $n-1$ten Wurzel. Wird diese mit $\nu_{n-1}$ bezeichnet, so erhalten wir dann:

$$\pi = \frac{1}{\nu_{n-1}} \log h = \frac{1}{\nu_{n-1}} \log \frac{C'}{C''}.$$

Nernsts Fall: 2 Valenzen, nämlich $+1$ und $-1$; ein Ion von jeder Valenz.

Plancks Fall: 2 Valenzen $+p$ und $-p$; willkürliche Anzahl Ionen.

Weinsteins und K. R. Johnsons Fall: 2 Valenzen, welche willkürlich gewählt sind.

Lovéns Fall: 3 Valenzen; die Valenzen waren 2, 1 und $-1$; 3 Ionen; die Valenzen 2 und 1 kommen nur in je einem Elektrolyt vor. Die Lösungen isosmotisch.

Guyots Fall: Generalisierung des Lovénschen Falles, indem die Valenzen willkürlich gewählt waren.

### 1. Zwei Valenzen.

Die Gleichungen II und III erhalten in diesem Fall die Form:

$$e^{\nu\pi} = \frac{h_2'}{h_2''} = \frac{c_1' p_1^2 + c_2' p_2^2}{c_1'' p_1^2 + c_2'' p_2^2},$$

$$u_1(p_1 - \nu_1) = u_2(p_2 - \nu_1).$$

$c_1'$, $c_2'$, ... $c_1''$, $c_2''$, ... sind die Gruppenkonzentrationen in den beiden Lösungen und $u_1$ und $u_2$ Gruppenbeweglichkeiten.

Auf Grund von (8) kann die erste Gleichung geschrieben werden:

$$e^{\nu\pi} = \frac{C'}{C''},$$

wo $C'$ und $C''$ die totalen Konzentrationen der beiden Lösungen sind.

$\nu_1$ soll eine Wurzel dieser Gleichung sein, folglich:

$$\pi = \frac{u_1 - u_2}{p_1 u_1 - p_2 u_2} \log \frac{C'}{C''}.$$

Für $u_1$ und $u_2$ haben wir die Ausdrücke:

$$u_1 = \frac{u_1'' c_1'' - u_1' c_1' . e^{-p_1\pi}}{c_1'' - c_1' . e^{-p_1\pi}},$$

$$\nu_2 = \frac{u_2'' c_2'' - u_2' c_2' . e^{-p_2\pi}}{c_2'' - c_2' . e^{-p_2\pi}},$$

wo:

$$u_1'' = \frac{\Sigma u_{1\nu}'' c_{1\nu}''}{\Sigma c_{1\nu}''},$$

$$u_1' = \frac{\Sigma u_{1\nu}' c_{1\nu}'}{\Sigma c_{1\nu}'}.$$

Diese Lösung enthält in sich Nernsts, Plancks, Weinsteins und K. R. Johnsons Lösungen.

Da nach Gleichung VII $x$ linear in $e^{-c_1 y}$, und das Gleiche mit den Gruppenkonzentrationen nach VI der Fall ist, so müssen diese linear in $x$ in der Schicht sein.

## 2. Drei Valenzen.

Die Gleichungen III und II′ erhalten in diesem Fall das Aussehen:

$$e^{\nu\pi} = \frac{\nu \Sigma p^2 c' + p_1 p_2 p_3 C'}{\nu \Sigma p^2 c'' + p_1 p_2 p_3 C''}, \tag{32}$$

$$\nu_1 \nu_2 \Sigma \bar{u} - (\nu_1 + \nu_2) \Sigma p \bar{u} + \Sigma p^2 \bar{u} = 0. \tag{30}$$

Unser Problem ist das, $\nu_1$ und $\nu_2$ sowie $\pi$ so zu suchen, dass $\nu_1$ und $\nu_2$ Wurzeln von (32) sind und (30) genügen.

Sollten von den drei Valenzen nur eine in den beiden Elektrolyten vorkommen, so können wir noch weiter III vereinfachen. Nehmen wir beispielsweise an, dass Elektrolyt 1 die Ionen $p_1/p_3$, und Lösung 2 Ionen von den Valenzen $p_2/p_3$ enthalten. Auf Grund von (8) erhalten wir dann folgende Relationen:

$$\begin{aligned} p_1 c_1' + p_3 c_3' &= 0, \\ c_1' + c_3' &= C', \\ p_2 c_2'' + p_3 c_3'' &= 0, \\ c_2'' + c_3'' &= C''. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} c_1' &= \frac{p_3}{p_3 - p_1} C' \\ c_3' &= -\frac{p_1}{p_3 - p_1} C' \\ c_2'' &= \frac{p_3}{p_3 - p_2} C'' \\ c_3'' &= -\frac{p_2}{p_3 - p_2} C'' \\ \Sigma p^2 c' &= -p_1 p_3 C' \\ \Sigma p^2 c'' &= -p_2 p_3 C'' \end{aligned}\right\}. \tag{29}$$

Gleichung (32) kann daher geschrieben werden:

$$e^{\nu\pi} = \frac{C'}{C''} \frac{p_1}{p_2} \frac{\nu - p_2}{\nu - p_1}. \tag{33}$$

Sollten wir ausserdem nur ein Ion von der Valenz $p_3$ haben, so werden alle Beweglichkeiten unabhängig von $\pi$, also Konstanten.

Betrachten wir das Problem geometrisch, so haben wir eine gerade Linie zu finden, die durch den Punkt:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= -\log h = -\log \frac{C'}{C''} \\ \nu &= 0 \end{aligned}\right\}$$

geht und die Kurve:

$$\xi = \log \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{\nu - p_2}{\nu - p_1}$$

in zwei Punkten schneidet, deren Abszissen der Gleichung (30) genügen. Der Winkelkoeffizient der gesuchten Linie ist $\pi$.

Wir wollen die Berechnung des Potentialunterschiedes ausführen, der bei verschiedenen Konzentrationen in folgenden Beispielen entsteht:

Beispiel 1. Wir nehmen an, dass die elektrolytische Lösung 1 aus $BaCl_2$ und Lösung 2 aus $HCl$ besteht.

Als Werte der Beweglichkeiten bei 17° wenden wir folgende Werte an:

$$\begin{aligned} Ba: &\quad u_1 = 32, \\ H: &\quad u_2 = 325, \\ Cl: &\quad u_3 = 70{\cdot}2. \end{aligned}$$

Werden diese Werte in die Formeln (33) und (30) eingesetzt, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} e^{\nu\pi} &= 2h\frac{\nu-1}{\nu-2} \\ \nu_1\nu_2 &= 1{\cdot}091(\nu_1+\nu_2)-0{\cdot}772 \end{aligned}\right\}. \tag{35}$$

Die transzendente Kurve ist daher:

$$\xi = \log 2\,\frac{\nu-1}{\nu-2},$$

und unser Problem besteht darin, eine gerade Linie:

$$\xi = \nu\pi - \log h$$

zu finden, welche diese Kurve in zwei Punkten schneidet, deren Abszissen der letzten der Gleichungen (35) genügen.

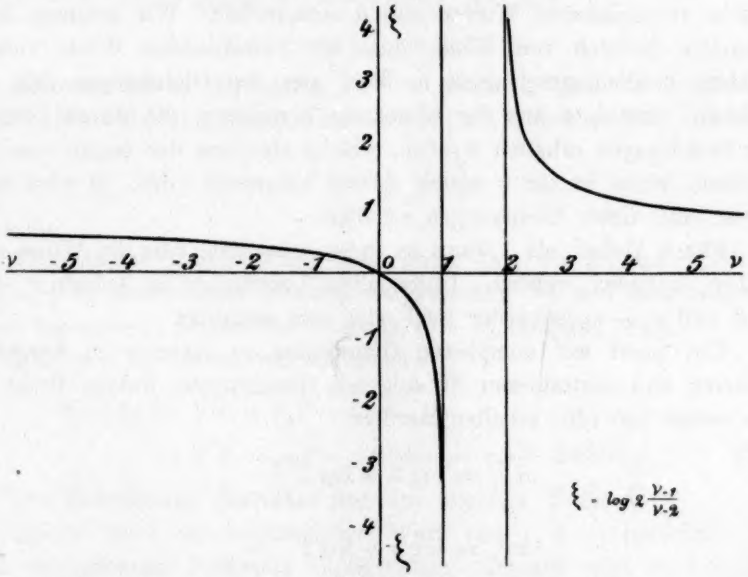



Fig. 1.

Das Aussehen der Kurve geht aus Fig. 1 hervor. Sie besteht aus zwei Zweigen, die zur gemeinsamen horizontalen Asymptote die Linie:

$$\xi = \log 2$$

haben. Vertikale Asymptoten sind:

$$\nu = 1 \quad \text{und:} \quad \nu = 2.$$

Die Kurve geht durch die Origo. Zwischen $\nu = -\infty$ und $\nu = 0$ ist $\xi$ positiv; zwischen $\nu = 0$ und $\nu = 1$ negativ; zwischen $\nu = 1$ und $\nu = 2$ komplex; zwischen $\nu = 2$ und $\nu = +\infty$ ist $\xi$ positiv.

Solange $h$ grösser als 1 ist, haben wir offenbar stets zwei reelle Schnittpunkte zwischen einer beliebigen geraden Linie, die durch den Punkt $\left.\begin{matrix} \nu = 0 \\ \xi = -\log h \end{matrix}\right\}$ geht, und der transzendenten Kurve. Die Wurzeln $\nu_1$ und $\nu_2$ sind daher reell.

Die Lösung für eine bestimmte Konzentration wird dann leicht dadurch erhalten, dass zuerst mittels geometrischen Passens die approximativen Werte von $\nu_1$ und $\nu_2$ bestimmt und danach mittels der Differentialformeln, welche durch Differenzierung der beiden Gleichungen (35) erhalten werden, $\delta\nu_1$ und $\delta\nu_2$ so abgepasst werden, dass $\nu_1 + \delta\nu_1$ und $\nu_2 + \delta\nu_2$, in die transzendente Gleichung eingesetzt, denselben Wert von $\pi$ liefern. Wir werden später diese Methode anwenden. Im vorliegenden Falle ist es indessen unsere Absicht, die $\pi$-Werte zu bestimmen, welche verschiedenen Werten von $h$ entsprechen. Wir kommen dabei schneller dadurch zum Ziele, dass wir verschiedene Werte von $\nu_1$ wählen, den entsprechenden $\nu_2$-Wert aus den Gleichungen (35) berechnen, danach $\pi$ aus der Gleichung berechnen, die durch Division der Gleichungen erhalten werden, welche sich aus der ersten von (35) ergeben, wenn in ihr $\nu$ gleich $\nu_1$ und $\nu_2$ gesetzt wird. $h$ wird dann durch eine dieser Gleichungen erhalten.

Für $h$ kleiner als 1 kann es indes eintreffen, dass die Wurzeln $\nu_1$ und $\nu_2$ komplex werden. Unter allen Umständen ist jedoch $\nu_1 + \nu_2$ reell und $\nu_1 - \nu_2$ entweder reell oder rein imaginär.

Um nicht mit komplexen Quantitäten zu rechnen zu brauchen, addieren und subtrahieren wir folgende Gleichungen, welche direkt aus der ersten von (35) erhalten werden:

$$\pi\nu_1 = \log h + \log 2\frac{\nu_1 - 1}{\nu_1 - 2},$$

$$\pi\nu_2 = \log h + \log 2\frac{\nu_2 - 1}{\nu_2 - 2}.$$

Durch Addition und Subtraktion erhält man:

$$\pi(\nu_1 + \nu_2) = 2\log h + \log 4\frac{\nu_1\nu_2 - (\nu_1 + \nu_2) + 1}{\nu_1\nu_2 - 2(\nu_1 + \nu_2) + 4},$$

$$\pi(\nu_1 - \nu_2) = \log\frac{\nu_1\nu_2 - 2\nu_1 - \nu_2 + 2}{\nu_1\nu_2 - \nu_1 - 2\nu_2 + 2}.$$

In diese Gleichungen setzen wir $\nu_1\nu_2$ aus der letzten der Gleichungen (35 ein:

$$\pi(\nu_1 + \nu_2) = 2\log h + \log 4\frac{0{\cdot}0908(\nu_1 + \nu_2) + 0{\cdot}2283}{-0{\cdot}909(\nu_1 + \nu_2) + 3{\cdot}2283}, \qquad (36)$$

$$\pi(\nu_1-\nu_2)=\log\frac{-0{\cdot}409(\nu_1+\nu_2)+1{\cdot}2283-\frac{1}{2}(\nu_1-\nu_2)}{-0{\cdot}409(\nu_1+\nu_2)+1{\cdot}2283+\frac{1}{2}(\nu_1-\nu_2)} \quad (37')$$

Für rein imaginäre Werte von $\nu_1-\nu_2$ kann die letzte Gleichung geschrieben werden:

$$\pi(\nu_1-\nu_2)=-2i\,\mathrm{arc}\left\{\mathrm{tg}=\frac{\frac{1}{2i}(\nu_1-\nu_2)}{-0{\cdot}409(\nu_1+\nu_2)+1{\cdot}2283}\right\}. \quad (37'')$$

Da $\pi$, $\nu_1+\nu_2$ und $\log h$ reell sein müssen, erhalten wir aus (36) folgende Grenzen für $\nu_1+\nu_2$:

$$\frac{3{\cdot}2283}{0{\cdot}909}>\nu_1+\nu_2>-\frac{0{\cdot}2283}{0{\cdot}0908},$$

oder:
$$3{\cdot}55>\nu_2+\nu_1>-2{\cdot}51.$$

Indessen ist es notwendig, sich zu erinnern, dass die $\nu_1$ und $\nu_2$, welche (36) und (37) genügen, deshalb nicht mit Sicherheit (35), sondern:

$$e^{i\pi}=2h\frac{1-\nu}{\nu-2}$$

genügen.

Eine nähere Untersuchung zeigt auch, dass wir diejenigen Werte von $\nu_1+\nu_2$ ausschliessen müssen, die zwischen 3·5 und dem nächsten Wert von $\nu_1+\nu_2$ liegen, für welchen $\nu_1-\nu_2$ imaginär wird.

Für $\nu_1-\nu_2$ können wir schreiben:

$$\nu_1-\nu_2=\sqrt{(\nu_1+\nu_2)^2-4\nu_1\nu_2}=$$
$$=\sqrt{(\nu_1+\nu_2)^2-4{\cdot}364(\nu_1+\nu_2)+3{\cdot}0868}. \quad (38)$$

Die Berechnung geschieht nun auf folgende Weise:

Zuerst wird ein willkürlicher Wert von $\nu_1+\nu_2$ innerhalb des oben angegebenen Intervalls angenommen. Danach wird $\nu_1-\nu_2$ aus (38) berechnet, wonach $\pi$ aus (37′) oder (37″) bestimmt wird, je nachdem $\nu_1-\nu_2$ reell oder imaginär ist. Aus Gleichung (36) wird dann das entsprechende $h$ erhalten.

Um den Potentialunterschied in Volt zu erhalten, haben wir den Wert mit $\frac{R\vartheta}{\varepsilon\,.\,10^7}$ zu multiplizieren, wo:

$$R=82{\cdot}6\,.\,10^6,$$
$$\varepsilon=96540,$$
$$\vartheta=290.$$

Wir erhalten folgende Tabelle:

| $\nu_1 + \nu_2$ | $\nu_1 - \nu_2$ | $\pi$ | $C' : C''$ |
|---|---|---|---|
| — 2·5 | 4·50 | — 0·0455 | 336 : 1 |
| — 2·0 | 3·98 | — 0·0269 | 15·2 : 1 |
| — 1·5 | 3·48 | — 0·0248 | 7·5 : 1 |
| — 1·0 | 2·91 | — 0·0243 | 4·45 : 1 |
| — 0·5 | 2·35 | — 0·0247 | 1·87 : 1 |
| 0·0 | 1·76 | — 0·0257 | 1·88 : 1 |
| 0·5 | 1·12 | — 0·0278 | 1·025 : 1 |
| 1·0 | $i$ . 0·527 | — 0·0290 | 1 : 1·32 |
| 1·5 | $i$ . 1·100 | — 0·0335 | 1 : 2·40 |
| 2·0 | $i$ . 1·32 | — 0·0386 | 1 : 5·02 |
| 2·5 | $i$ . 1·25 | — 0·0502 | 1 : 16·8 |
| 3·0 | $i$ . 1·00 | — 0·0787 | 1 : 219 |

Der Potentialunterschied kann also nicht Null werden, wie auch die Konzentrationen gewählt werden. Wir werden später sehen, dass dies in Übereinstimmung mit der allgemeinen Bedingung dafür steht, dass der Potentialunterschied Null werde.

Beispiel 2. Es wird angenommen, dass Lösung 1 aus 0·04 g-Molekülen $BaCl_2$ und 0·05 g-Molekülen $ZnCl_2$ pro Liter, sowie Lösung 2 aus 0·03 g-Molekülen $KCl$ und 0·01 g-Molekülen $NaCl$ bestehen. Der Potentialunterschied ist zu bestimmen.

Wir nehmen folgende Beweglichkeiten bei 18° an:

| | *Ba* | *Zn* | *K* | *Na* | *Cl* |
|---|---|---|---|---|---|
| $u$ | 28·5 | 23·5 | 64·67 | 43·55 | 65·44 |

Wir haben hier drei Valenzen, nämlich 2, 1 und — 1. Die *Ba*-*Zn*-Ionen ersetzen wir durch ein einziges Ion $M_1$, und die *K*- und und *Na*-Ionen durch ein Ion $M_2$.

Nach zuvor angegebenen Regeln ist die Konzentration des neuen Ions gleich der Summe der Konzentrationen, und die Beweglichkeit gleich dem Mittelwert der Beweglichkeiten, wenn diese mit einem Gewicht gleich der entsprechenden Konzentration gerechnet werden. Man erhält hieraus:

$$M_1 \begin{cases} u_1 = 25{\cdot}7 \\ c_1' = 0{\cdot}09 \\ c_2'' = 0 \end{cases} \qquad M_2 \begin{cases} u_2 = 59{\cdot}4 \\ c_2' = 0 \\ c_2'' = 0{\cdot}04 \end{cases} \qquad Cl \begin{cases} u_3 = 65{\cdot}44 \\ c_3' = 0{\cdot}18 \\ c_3'' = 0{\cdot}04 \end{cases}$$

$$\Sigma p^2 c' = 0{\cdot}54; \quad \Sigma p^2 c'' = 0{\cdot}08; \quad C' = 0{\cdot}27; \quad C'' = 0{\cdot}08.$$

Die Gleichung (32) erhält dann die Form

$$e^{\nu\pi} = 2\,\frac{27\,\nu - 1}{8\,\nu - 2},$$

oder:
$$\xi = \nu\pi - \log\frac{27}{8} = \log 2\,\frac{\nu-1}{\nu-2}.$$

Die transzendente Kurve ist also die gleiche wie im vorigen Beispiel.

Die Gleichung zwischen den Wurzeln ist dann:
$$\nu_1\nu_2 - 2{\cdot}30(\nu_1+\nu_2) - 1{\cdot}512 = 0,$$
oder:
$$\nu_1 = \frac{2{\cdot}3\,\nu_2 + 1{\cdot}512}{\nu_2 - 2{\cdot}3}; \quad \nu_2 = \frac{2{\cdot}3\,\nu_1 + 1{\cdot}512}{\nu_1 - 2{\cdot}3}.$$

Aus Fig. 1 geht hervor, dass die Wurzeln reell sein müssen, da der Punkt $\left\{\begin{matrix}\nu = 0\\ \xi = -\log\frac{27}{8}\end{matrix}\right\}$ innerhalb des einen Zweiges liegt. Wir nehmen an $\nu_1 > \nu_2$; $\nu_1$ und $\nu_2$ können nicht beide positiv sein, denn dann wäre $\nu_1 > 2$ und $1 > \nu_2 > 0$; wenn aber $\nu_2$ diese Bedingung erfüllt, wird $\nu_1$ negativ. $\nu_1$ liegt daher zwischen 0 und 1, $\nu_2$ zwischen 0 und $\infty$. Aus der Gleichung zwischen $\nu_1$ und $\nu_2$ geht hervor, dass, wenn $\nu_1$ und 0 bis 1 wandert, $\nu_2$ von $-0{\cdot}658$ bis $-2{\cdot}96$ wandert. Da $\nu_2$ negativ ist, muss $\pi$ negativ sein. Dies ergibt sich sowohl aus der Figur als aus der transzendenten Gleichung für $\nu_2$. Da $\pi < 0$, muss:
$$\frac{27}{4}\,\frac{1-\nu_1}{2-\nu_1} < 1$$
sein, also:
$$\nu_1 > 0{\cdot}87.$$

Der entsprechende Wert von $\nu_2$ ist:
$$\nu_2 = -2{\cdot}45.$$

Aus diesem Räsonnement ersehen wir, dass:
$$1 > \nu_1 > 0{\cdot}87,$$
$$-2{\cdot}45 > \nu_2 > -2{\cdot}96.$$

Den Wert von $\pi$ bestimmen wir mit sukzessiver Approximation auf folgende Weise.

Als erste Approximation nehmen wir an:
$$\nu_2 = -2{\cdot}5,$$
entsprechend $\nu_1$:
$$\nu_1 = 0{\cdot}883.$$

Wir berechnen $\pi_1$ und $\pi_2$ dadurch, dass wir in der transzendenten Gleichung $\nu$, bzw. gleich $\nu_1$ und $\nu_2$ setzen:
$$\pi_1 = -0{\cdot}433,$$
$$\pi_2 = -0{\cdot}664.$$

Wir befinden uns offenbar weit von dem richtigen Werte von $\nu_2$, da sonst $\pi_1$ und $\pi_2$ mehr gleich geworden sein würden. Wir differenzieren die transzendente Gleichung:

$$\delta\pi_1 = -\left(\pi_1 + \frac{1}{(\nu_1-1)(\nu_1-2)}\right)\frac{\delta\nu_1}{\nu_1},$$

$$\delta\pi_2 = -\left(\pi_2 + \frac{1}{(\nu_2-1)(\nu_2-2)}\right)\frac{\delta\nu_2}{\nu_2},$$

sowie die Gleichung zwischen den Wurzeln:

$$\nu_2\delta\nu_1 + \nu_1\delta\nu_2 = 2{\cdot}3(\delta\nu_1 + \delta\nu_2).$$

Unsere Absicht ist nun die, die Variationen $\delta\nu_1$ und $\delta\nu_2$ so zu bestimmen, dass wir erhalten:

$$\pi_1 + \delta\pi_2 = \pi_2 + \delta\pi_2.$$

Setzen wir nun die numerischen Werte ein.

$$\delta\pi_1 = -8{\cdot}175\,\delta\nu_1,$$
$$\delta\pi_2 = -0{\cdot}2405\,\delta\nu_2,$$
$$\delta\nu_2 = -3{\cdot}38\,\delta\nu_1.$$

Es muss nun $\delta\pi_1 - \delta\pi_2 = \pi_2 - \pi_1 = -0{\cdot}231$ sein, also:

$$\delta\nu_1 = \phantom{-}0{\cdot}0257,$$
$$\delta\nu_2 = \phantom{-}0{\cdot}0869,$$
$$\delta\pi_1 = -0{\cdot}210,$$
$$\delta\pi_2 = \phantom{-}0{\cdot}021,$$
$$\pi = -0{\cdot}643,$$
$$\nu_1 = \phantom{-}0{\cdot}909,$$
$$\nu_2 = -2{\cdot}587,$$

Wollte man grössere Genauigkeit haben, hätte man nur die Rechnung mit $\nu_2 = -2{\cdot}587$ als zweite Approximation für $\nu_2$ zu wiederholen. Die bereits erhaltene Approximation ist jedoch genügend.

In Volt ausgedrückt, ist der gesuchte Potentialunterschied:
$\pi' = -0{\cdot}0160$ Volt.

### 3. Drei Valenzen. Die Lösungen isosmotisch.

Eine der beiden $\nu$-Wurzeln ist nun Null. Die andere Wurzel ist daher gemäss der Gleichung zwischen den Wurzeln:

$$\nu_2 = \frac{\Sigma p^2\bar{u}}{\Sigma p\bar{u}}.$$

Wir haben nun nur diesen Wert für $\nu_2$ in (32) einzusetzen, um die Gleichung zu erhalten, welche $\pi$ bestimmt.

Durch eine einfache Transformation können wir indessen eine symmetrische Form erhalten. Wir erhalten durch Einsetzen in (32):

$$\frac{r_2 \Sigma p^2 c' + p_1 p_2 p_3 \Sigma c'}{r_2 \Sigma p^2 c'' + p_1 p_2 p_3 \Sigma c''} = \frac{\Sigma p^2 \bar{u} \,.\, \Sigma p^2 c' + \Sigma p \bar{u} \,.\, \Sigma c' \,.\, p_1 p_2 p_3}{\Sigma p^2 \bar{u} \,.\, \Sigma p^2 c'' + \Sigma p \bar{u} \,.\, \Sigma c'' \,.\, p_1 p_2 p_3}$$

$$= \frac{p_1^2 \bar{u}_1 c_1' \{p_1^2 - p_1(p_2 + p_3) + p_2 p_3\} + p_1^2 \bar{u} c_1' \{p_2^2 - p_2(p_2 + p_3) + p_2 p_3\} + \cdots}{p_1^2 \bar{u}_1 c_1'' \{p_1^2 - p_2(p_1 + p_3) + p_2 p_3\} + d_1^2 \bar{u}_2 c_1'' \{p_2^2 - p_2(p_2 + p_3) + p_2 p_3\} + \cdots}$$

$$= \frac{p_1^2 u_1 c_1' + p_2^2 u_2 c_2' + \cdots}{p_1^2 u_1 c_1'' + p_2^2 u_2 c_2' + \cdots}.$$

Für $\pi$ erhalten wir daher den Ausdruck:

$$\pi = \frac{\Sigma p \bar{u}}{\Sigma p^2 \bar{u}} \log \frac{\Sigma p^2 u c'}{\Sigma p^2 u c''}. \tag{34}$$

Wenn wir nach Vereinigung der Ionen in demselben Elektrolyt, welche dieselbe Valenz haben, nur drei verschiedene Ionen erhalten sollten, kommt $\pi$ nicht in den Gruppenbeweglichkeiten vor. Sollte das nicht der Fall sein, wird (34) transzendent.

Wenn wir, um einen speziellen Fall zu wählen, annehmen, dass die elektrolytische Lösung 1 die Ionen $p_1 | p_3$ und die Lösung 2 $p_2 | p_3$ enthalten, also den von Guyot behandelten Fall, so erhalten wir auf Grund von (29) unter Berücksichtigung, dass $C' = C''$ ist:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Sigma p^2 u c'}{\Sigma p^2 u c''} &= \frac{p_1}{p_2} \frac{p_2 - p_3}{p_1 - p_3} \cdot \frac{p_1 u_1 - p_3 u_3}{p_2 u_2 - p_3 u_3} \\ \pi &= \frac{\Sigma p \bar{u}}{\Sigma p^2 \bar{u}} \log \frac{p_1}{p_2} \frac{p_2 - p_3}{p_1 - p_3} \frac{p_1 u_1 - p_3 u_3}{p_2 u_2 - p_3 u_3} \end{aligned}\right\}. \tag{35}$$

Diese letztere Formel schliesst auch Lovéns Fall in sich. Führen wir ein $p_1 = 2$, $p_2 = 1$ und $p_3 = -1$, so erhalten wir:

$$\pi = \frac{4u_1 - 3u_2 + u_3}{8u_1 - 3u_2 + u_3} \log \frac{4}{3} \frac{2u_1 + u_3}{u_2 + u_3}.$$

Eine scheinbare Verschiedenheit zwischen dieser Formel und der von Lovén angegebenen ist vorhanden, indem die Koeffizienten für $u_1$ hier doppelt so gross wie in Lovéns Formel sind. Diese Verschiedenheit beruht auf Verschiedenheit in der Definition der Beweglichkeit.

### 4. Vier Valenzen.

Die Gleichungen zur Bestimmung von $\pi$ sind:

$$z'(v) = z''(v) \,.\, e^{v\pi}$$

und:

$$v_1 v_2 v_3 \Sigma \bar{u} - (v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3) \Sigma p \bar{u} + (v_1 + v_2 + v_3) \Sigma p^2 \bar{u} - \Sigma p^3 \bar{u} = 0.$$

Wenn die beiden Lösungen jede nur zwei Valenzen enthalten, können wir der transzendenten Gleichung eine einfachere Form geben. Wir nehmen, um das Problem zu fixieren, an, dass Lösung 1 Ionen mit den Valenzen $p_1$ und $p_4$ und Lösung 2 Ionen mit den Valenzen $p_2$ und $p_3$ enthalten.

Für $z(\nu)$ wenden wir Formel IX′ an:

$$\nu \cdot z(\nu) = c_1 p_1^2(\nu - p_2)(\nu - p_3)(\nu - p_4) + \\ + c_2 p_2^2(\nu - p_1)(\nu - p_3)(\nu - p_4) + \cdots$$

Auf Grund unserer Annahme bezüglich der Ionen erhalten wir:

$$c_1' = c_3' = 0,$$
$$c_1'' = c_4'' = 0.$$

Für $z'(\nu)$ erhalten wir dann:

$$\nu \cdot z'(\nu) = c_1' p_1^2(\nu - p_2)(\nu - p_3)(\nu - p_4) + c_4' p_4^2(\nu - p_1)(\nu - p_2)(\nu - p_3) = \\ = (\nu - p_2)(\nu - p_3)[c_1' p_1^2(\nu - p_4) + c_4' p_4^2(\nu - p_1)] = \\ = \nu(\nu - p_2)(\nu - p_3)[c_1' p_1^2 + c_4' p_4^2],$$

also:

$$z'(\nu) = (\nu - p_2)(\nu - p_3)[c_1' p_1^2 + c_4' p_4^2].$$

Auf gleiche Weise:

$$z''(\nu) = (\nu - p_1)(\nu - p_4)[c_2'' p_2^2 + c_3'' p_3^2],$$

aber:

$$c_1' p_1 + c_4' p_4 = 0,$$
$$c_1' + c_4' = C',$$
$$c_2'' p_2 + c_3'' p_3 = 0,$$
$$c_2'' + c_3'' = C'',$$

woraus:

$$c_1' p_1^2 + c_4' p_4^2 = -p_1 p_4 C',$$
$$c_2'' p_2^2 + c_3'' p_3^2 = -p_2 p_3 C''.$$

Die transzendente Gleichung kann daher geschrieben werden:

$$e^{\sigma\pi} = \frac{C'}{C''} \frac{p_1 p_4}{p_2 p_3} \frac{(\nu - p_2)(\nu - p_3)}{(\nu - p_1)(\nu - p_4)}.$$

Wir wollen $\pi$ in einem speziellen Beispiel berechnen.

Ex. Die elektrolytische Lösung 1 enthalte $CuSO_4$ und Lösung 2 $HCl$. Die totalen Konzentrationen $C'$ und $C''$ verhalten sich wie 2 : 1. Zu bestimmen ist der Potentialunterschied.

Wir nehmen folgende Beweglichkeiten an:

| | | |
|---|---|---|
| $Cu$: | $p_1 = 2$ | $u_1 = 24{\cdot}5$, |
| $H$: | $p_2 = 1$ | $u_2 = 330$, |
| $Cl$: | $p_3 = -1$ | $u_3 = 65{\cdot}44$, |
| $SO_4$: | $p_4 = -2$ | $u_4 = 35$. |

Bei Anwendung dieser Werte erhält die transzendente Gleichung die Form:

$$e^{\nu\pi} = 8\,\frac{\nu^2-1}{\nu^2-4}$$

und die Gleichung zwischen den Wurzeln:

$$\nu_1\nu_2\nu_3 - 1{\cdot}244\,(\nu_1\nu_2+\nu_1\nu_3+\nu_2\nu_3) + 1{\cdot}0355\,(\nu_1+\nu_2+\nu_3) - 0{\cdot}582 = 0$$

oder:

$$\nu_1 = 1{\cdot}244\,.\,\frac{\nu_2\nu_3 - 0{\cdot}8325\,(\nu_2+\nu_3)+0{\cdot}468}{\nu_2\nu_3 - 1{\cdot}244\;\;(\nu_2+\nu_3)+1{\cdot}035}\,.$$

Die transzendente Gleichung kann auch geschrieben werden:

$$\xi = \nu\pi - \log 2 = \log 4\,\frac{\nu^2-1}{\nu^2-4}\,.$$

Die transzendente Kurve:

$$\xi = \log 4\,\frac{\nu^2-1}{\nu^2-4}$$

hat das Aussehen, wie Fig. 2 es zeigt. Sie ist symmetrisch hinsichtlich der $\xi$-Achse. Sie besteht aus drei Zweigen. Die beiden äussersten haben zur gemeinsamen horizontalen Asymptote:

$$\xi = \log 4,$$

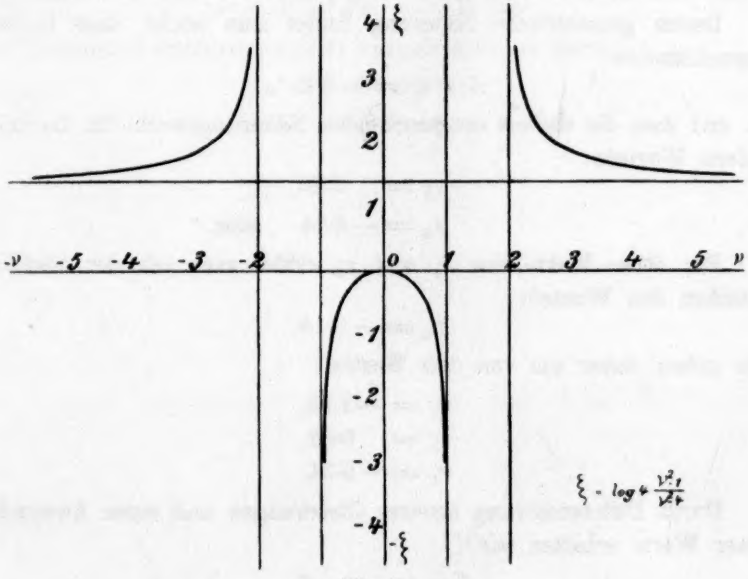



Fig. 2.

und zu vertikalen Asymptoten je eine der geraden Linien:

$$\nu = 2 \quad \text{und:} \quad \nu = -2.$$

Der mittlere Zweig geht durch die Origo und hat vertikale Asymptoten, nämlich:

$$\nu = 1 \quad \text{und:} \quad \nu = -1.$$

Da der Punkt $\left\{\begin{matrix} \nu = 0 \\ \xi = -\log 2 \end{matrix}\right\}$ innerhalb des mittlern Zweiges liegt, müssen die drei Wurzeln $\nu$ reell sein, da die gerade Linie:

$$\xi = \nu\pi - \log 2$$

stets drei reelle Schnittpunkte mit der Kurve hat.

$\pi$ muss negativ sein.

Wie wir später sehen werden, kann nämlich $\pi$ nicht Null werden, welches Verhältnis zwischen den Konzentrationen wir auch haben. $\pi$ muss daher dasselbe Vorzeichen haben. Bei isosmotischen Lösungen wissen wir, dass $\nu_2 = 0$ ist. Also:

$$\nu_1 = 1{\cdot}244 \cdot \frac{-0{\cdot}8325\,\nu_3 + 0{\cdot}468}{-1{\cdot}244\;\nu_3 + 1{\cdot}035}.$$

Aus der Figur geht aber hervor, dass bei isosmotischen Lösungen $\nu_3$ für positives $\pi$ negativ sein muss; $\nu_3$ variiert zwischen 0 und $-1$. Für diese Werte wird $\nu_1 < 2$ gemäss obiger Gleichung. $\nu_1$ muss aber grösser sein als 2. $\pi$ kann daher nicht positiv, sondern muss negativ sein.

Durch geometrische Näherung findet man leicht, dass in erster Approximation:

$$\nu_1 = -3{\cdot}2$$

ist, und dass die diesem entsprechenden Näherungswerte für die beiden andern Wurzeln:

$$\nu_2 = \phantom{-}0{\cdot}89,$$
$$\nu_3 = -0{\cdot}54 \quad \text{sind.}$$

Für diese Werte von $\nu_2$ und $\nu_3$ erhält man aus der Gleichung zwischen den Wurzeln:

$$\nu_1 = -3{\cdot}18.$$

Wir gehen daher aus von den Werten:

$$\nu_1 = -3{\cdot}18,$$
$$\nu_2 = \phantom{-}0{\cdot}89,$$
$$\nu_3 = -0{\cdot}54.$$

Durch Differenzierung unserer Gleichungen und unter Anwendung dieser Werte erhalten wir:

$$\delta\pi = -\left[\frac{\pi}{\nu} + \frac{6}{(\nu^2-1)(\nu^2-4)}\right]\delta\nu,$$

$$\delta\nu_1 \cdot 0{\cdot}029 + \delta\nu_2 \cdot 5{\cdot}755 + \delta\nu_3 \cdot 1{\cdot}055 = 0.$$

Aus der transzendenten Gleichung erhalten wir für $v = v_1$, $v_2$ und $v_3$:

$$\pi_1 = -0{\cdot}779,$$
$$\pi_2 = -0{\cdot}737,$$
$$\pi_3 = -0{\cdot}811.$$

Ferner aus der Differentialgleichung:

$$\delta\pi_1 = -0{\cdot}35\,\delta v_1,$$
$$\delta\pi_2 = -7{\cdot}93\,\delta v_2,$$
$$\delta\pi_3 = -3{\cdot}68\,\delta v_3.$$

Wir wollen nun $\delta v_1$, $\delta v_2$ und $\delta v_3$ so bestimmen, dass $\pi_1 + \delta\pi_1$, $\pi_2 + \delta\pi_2$ und $\pi_3 + \delta\pi_3$ gleich werden. Hieraus erhalten wir:

$$\delta\pi_1 - \delta\pi_2 = -0{\cdot}042 = -0{\cdot}35\,\delta v_1 + 7{\cdot}93\,\delta v_2,$$
$$\delta\pi_1 - \delta\pi_3 = \quad 0{\cdot}032 = -0{\cdot}35\,\delta v_1 + 3{\cdot}68\,\delta v_3.$$

Wir haben demnach drei Gleichungen zwischen $\delta v_1$, $\delta v_2$ und $\delta v_3$. Aus diesen wird erhalten:

$$\delta v_1 = \quad 0{\cdot}0555,$$
$$\delta v_2 = -0{\cdot}0029,$$
$$\delta v_3 = \quad 0\,0140,$$

und hieraus: $\delta\pi_1 = -0{\cdot}0195,$

sowie: $\pi = \pi_1 + \delta\pi_1 = -0{\cdot}7595.$

Der Potentialunterschied, in Volt ausgedrückt, ist also:

$$\pi' = -0{\cdot}0189 \text{ Volt.}$$

# Eine verbesserte Form des Kadmiumnormalelementes.

Von

**Ernst Cohen und H. R. Kruyt.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 10.)

## Einleitung.

1. Vor kurzem[1]) haben wir auf theoretischem Wege den Nachweis geliefert, dass die bisher von verschiedenen Seiten gegebenen Temperaturformeln für die E. K. des Kadmiumnormalelementes nicht richtig sein können. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass es möglich wäre, ein Normalelement zu konstruieren, für welches eine ganz bestimmte Temperaturformel zwischen $-4$ und $+40^0$ streng gilt. Ein derartiges Element müsste dann konstruiert sein nach dem Schema:

Kadmiumamalgam—Kadmiumsulfatlösung—$Hg_2SO_4$—$Hg$
8 Gew.-% gesättigt in bezug auf
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$
als feste Phase.

2. Während nun für stationäre Ketten keine Schwierigkeiten gegen eine derartige Konstruktion vorliegen, könnte man vielleicht die Tatsache, dass das genannte Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Teil flüssig ist, als einen Übelstand für die Konstruktion transportabler Ketten anführen, und zwar um so mehr, da das (flüssige) Quecksilber, das den positiven Pol bildet, sich nötigenfalls durch ein amalgamiertes Platinblech ersetzen lässt, und dieser Kunstgriff beim Amalgam sich nicht anwenden lässt.

In den transportablen Elementen mit 12·5 gew.-%igem Kadmiumamalgam, die unter dem Namen „Westonelement" von der Weston Cy. in den Handel gebracht werden, wird der Verschiebung des Amalgams (c. q. der des Quecksilbers) in der Weise vorgebeugt, dass man die betreffenden Materialien durch ein Porzellanstück mit durchlöcherten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 359 (1909).

Scheiben festhält und durch dazwischen gepressten Asbest nach Art einer Stopfbüchse die gewünschte Abdichtung erzielt. [Vgl. Fig. 1[1]).]

Da nun dieses Element bei gewöhnlicher Temperatur eine feste (Salz-) Phase nicht enthält, und die Diffusion bei der Einstellung des Gleichgewichtes bei irgend einer Temperatur keine Rolle spielt, so geben die Asbestdichtungen nicht zu irgend einer Störung Anlass. Bei Elementen mit fester (Salz-) Phase dagegen würde eine derartige Vorrichtung vielerlei Schwierigkeiten hervorrufen.

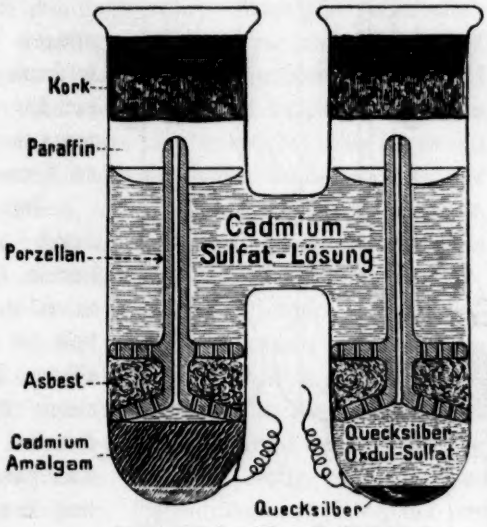


Fig. 1.

3. Wir haben nun, fussend auf den früher gegebenen theoretischen Überlegungen, Kadmiumnormalelemente konstruiert, die ein 8 gew.-%iges Amalgam, sowie feste (Salz-) Phase enthalten und die, wie unsere Versuche gelehrt haben, vollkommen transportabel sind.

Da dieselben nun, wie früher[2]) auseinandergesetzt wurde, zwischen $-4$ und $+40^0$ niemals Störungen aufweisen können, die den Phasengleichgewichten von Kadmium und Quecksilber zuzuschreiben wären, so glauben wir, dass diese Ketten allen Anforderungen Genüge leisten, die man an ein Normalelement stellen muss.

Bei der Wahl einer für die Praxis bequemen Form erfreuten wir uns der intelligenten Beihilfe von Herrn J. W. de Groot, des Chefmechanikers des van 't Hoff-Laboratoriums.

### Form und Vorbereitung der Ketten.

4. Die Figg. 2 und 3 stellen die verbesserte Form des Normalelementes vor. Fig. 2 zeigt den Zustand des Glasgefässes, in dem es von dem Glasbläser geliefert werden soll, während Fig. 3 das Element darstellt, wenn es nach dem Füllen fertiggestellt ist. Die betreffenden

[1]) Diese Figur ist dem Buche von W. Jaeger, Die Normalelemente, Halle 1902, entnommen.

[2]) Siehe Fussnote auf S. 38.

Dimensionen lassen sich ohne weiteres dem beigegebenen Massstab entnehmen. Man sorge dafür, dass die Distanz der mit *A* bezeichneten Röhrchen bis zum Boden der Kugeln nicht mehr als 1 mm betrage.

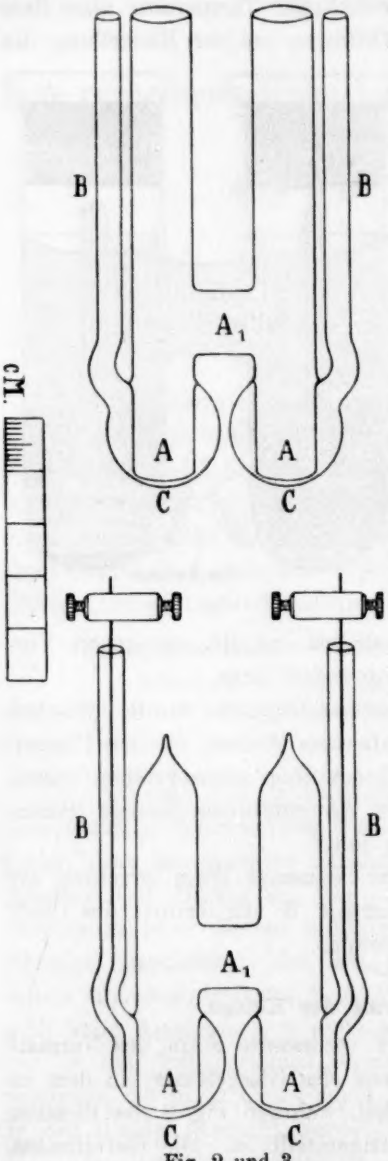


Fig. 2 und 3.

5. Die zum Herrichten der Kette nötigen Materialien sollen den Anforderungen entsprechen, die daran ein für allemal gestellt worden sind, wenn es sich um deren Verwendung zu Normalelementen handelt.

Das Amalgam stellt man her durch Abwägen von doppelt destilliertem Quecksilber und reinem Kadmium in dem Verhältnis 8 Gewichtsteile *Cd* auf 92 Gewichtsteile Quecksilber. Man gibt die Metalle in eine kleine Porzellanschale und erwärmt dieselbe auf dem Wasserbade. Das Amalgam ist bei 100° dünnflüssig und lässt sich dementsprechend bequem ausgiessen.

6. Nachdem das Glasgefäss (Fig. 2) gereinigt und getrocknet ist, wird in $A_1$ ein Baumwollebausch gebracht. Man giesst nunmehr in *A* (links) mittels eines Trichters mit langem Abflussrohr einige Kubikzentimeter des geschmolzenen Amalgams, so dass dies einige Millimeter hoch in der Kugel steht. In der nämlichen Weise gibt man in *A* (rechts) einige Kubikzentimeter Quecksilber.

Nunmehr füllt man ein Glasrohr, das sich in *A* (rechts) schieben lässt, mit der aus Merkurosulfat, Quecksilber, feuchtem, fein zerriebenem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ zusammengesetzten Paste und schiebt sie mittels eines Glasstabes in *A* (rechts), so dass sie schliesslich das Quecksilber etwa $^1/_2$ cm hoch bedeckt. *A* (links und rechts) sowie $A_1$ füllt man, nachdem

die Baumwolle mittels eines Platindrahtes entfernt ist, mit feingepulvertem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ an und übergiesst das Ganze mit einer z. B. bei 40° gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat. Luftblasen, die in der Salzmasse vorhanden sind, entfernt man, indem man in $A$ (links und rechts) und $A_1$ mit einem dickern Platindraht rührt. Man gibt schliesslich noch einige Kubikzentimeter gesättigter Lösung zu und schmilzt $A$ (links und rechts) vorsichtig zu. Bei dieser Manipulation soll darauf geachtet werden, dass $A$ (links und rechts) zunächst kapillar ausgezogen werden. Dann überlässt man das Ganze sich selbst, bis alles abgekühlt ist, und schmilzt schliesslich schnell die kapillaren Enden ab. Ist die Abkühlung nicht genügend gewesen, so wird die ganze Salzmasse später, beim Abkühlen nach dem Zuschmelzen, emporgesaugt, und es tritt dann leicht eine Unterbrechung des Kontaktes an den Elektroden ein.

Die linke Kugel wird mittels eines kleinen Trichters, den man in das dünnere Rohr $B$ (links) steckt, mit dem flüssigen Amalgam angefüllt. Ein Platindraht mit Polschraube geht durch $B$ in das Amalgam. In ganz derselben Weise füllt man schliesslich die Kugel rechts mit Quecksilber an und steckt in $B$ rechts einen Platindraht mit Polschraube.

Das Element ist nunmehr zum Gebrauch fertig. Soll es zum Transport gelangen, so nimmt man die Platindrähte aus $B$ heraus und verschliesst die Röhrchen mittels eines kurzen Gummiröhrchens mit Glasstab.

### Prüfung der Elemente.

7. Um nun feststellen zu können, ob die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Elemente sich tatsächlich über grössere Entfernungen transportieren lassen, ohne irgend eine Störung zu erleiden, haben wir von vier derartigen Ketten (Nr. 1, 2, 3 und 4) zwei (Nr. 1 und 2) in Utrecht aufbewahrt, während Nr. 3 per Post nach Groningen gesandt und von dort wieder nach Utrecht zurückgeschickt wurde; Nr. 4 aber legte in einem grössern Reisekoffer als Passagiergut den Weg Utrecht—Paris vice versa zurück.

Die E. K. der Elemente wurde sowohl vor dem Transport wie nach demselben bei 25·0° ermittelt. Als Normalien bei den Messungen nach Poggendorff benutzten wir zwei Kadmiumnormalelemente $W_I$ und $W_{II}$, die bereits während mehrerer Monate im Thermostaten auf 25·0° gehalten waren. Sie enthielten ein 12·5 gew.-%iges Kadmiumamalgam. Bei 25·0° soll nach den Bijlschen Untersuchungen[1]) die E. K. dieser Ketten $W_I$ und $W_{II}$ gleich der der Elemente 1, 2, 3 und 4 sein.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

Letztere waren am 8. Dezember 1909 hergestellt und bis zum 17. d. M. täglich kontrolliert worden. Nachdem der Transport stattgefunden hatte, wurden sie am 23. Dezember wieder auf 25·0° gebracht und bis 29. Dezember täglich kontrolliert. Das Verhältnis zwischen der E. K. von $W_I$ und $W_{II}$ war während der Untersuchung stets gleich 1·000 00.

Die nachstehende Tabelle enthält unsere Versuchsergebnisse.

| Nummer der Kette $X$ | Verhältnis der E. K. von $\frac{X}{W_I}$ | |
|---|---|---|
| | 17. Dezember 1909 | 23. Dezember 1909 |
| 1 | 1·00002 | 1·00009 |
| 2 | 1·00009 | 1·00000 |
| 3 | 1·00021 vor dem Transport | 1·00001 nach dem Transport |
| 4 | 0·99980 vor dem Transport | 1·00000 nach dem Transport |

8. Die Tabelle zeigt ohne weiteres, dass die Ketten 3 und 4 durch den Transport nicht im mindesten gelitten haben.

Auf Grund des oben Mitgeteilten und im Zusammenhang mit den in unserer vierten Mitteilung über die Thermodynamik der Normalelemente[1]) entwickelten Erörterungen sprechen wir die Hoffnung aus, dass die Reichsanstalten, die sich bisher mit dem Studium der Normalelemente befasst haben, das hier beschriebene Element einer eingehenden Prüfung unterziehen werden, um dessen Verhalten auch über ein längeres Zeitintervall genau kennen zu lernen, und dasselbe dann als Normalelement ohne Störungen (zwischen $-4$ und $+40°$) proklamieren.

[1]) Vgl. Fussnote auf S. 38.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Januar 1910.

# Praktische Regeln für Zahlenkorrektionen, namentlich bei dem Übergang zu andern Atomgewichten.

Von

**Friedrich Kohlrausch.** †

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 1. 10.)

Mit dem Vorjahre hat die lange bestandene Bequemlichkeit einer wesentlich stationären Atomgewichtstabelle aufgehört. Hieraus erwächst unter anderm die Aufgabe, empirische Konstanten oder auch, was namentlich die physikalische Chemie trifft, Tabellen, die vom Atom-, Molekular- oder Äquivalentgewicht abhängen, den neuen Annahmen über die Atomgewichte anzupassen. Solche Ansprüche werden sich wiederholen, wenn die umfangreichen Änderungen von 1909, nach gewöhnlicher Erfahrung, noch Wellen nach sich ziehen.

Ähnliche Forderungen entstehen auch aus andern Ursachen. Sie treten auf bei dem Übergange zwischen den beiden Atomgewichtssystemen $H = 1{\cdot}000$ und $O = 16{\cdot}00$. Wesentlich dieselbe Aufgabe liegt ferner vor, wenn nach dem Ausrechnen von Versuchen sich Berichtigungen von chemischen Analysen, Ausmessungen u. dgl. ergeben.

Schwierigkeiten bieten solche Umrechnungen ja nicht, allein wenn sie öfters vorkommen, kann es nützlich sein, die einfachen Regeln dafür kurz zusammengestellt zu finden.

Vorausgesetzt werde, dass die Änderungen relativ klein sind.

Wir unterstellen hier, dass eine Eigenschaft $y$ eines Körpers als Funktion seiner Konzentration $x$ vorliege, sei es als mathematischer Ausdruck, sei es als empirische Tabelle.

### Korrektur von Formelkonstanten.

Die Abhängigkeit sei in der Form gegeben $y = f[a, b \ldots x]$; $a$, $b \ldots$ sind Zahlenkonstanten. Nun stelle sich heraus, dass die $x$, welche bei der Bestimmung der Konstanten $a$, $b \ldots$ aus den Beobachtungen eingesetzt wurden, unrichtig waren, und dass an Stelle von $x$ richtig hätte eingesetzt werden müssen $x + \Delta x$, wo $\Delta x$ für jedes $x$ bekannt

und, wie gesagt, klein sein soll. Richtig drücken die Beobachtungen sich also durch $y = f[a, b \ldots (x + \Delta x)]$ aus.

Die Aufgabe besteht darin, die berechneten Konstanten $a, b \ldots$ so in $a' = a + \Delta a$, $b' = b + \Delta b$ usw. zu ändern, dass den Beobachtungen die Gleichung entspricht:

$$y = f[a', b' \ldots x]. \tag{1}$$

Wie dies allgemein geschieht, gehört zur Auflösung einer Gleichung[1]) mittels Näherungswerte, event. bei überschüssigen Beobachtungen mit kleinsten Quadraten, und soll hier nicht verfolgt werden.

Einfache, recht häufige Fälle aber liegen z. B. in der Interpolationsgleichung vor:

$$y = a + bx + cx^2 \ldots \tag{2}$$

$y$ sei die absolute Grösse einer Eigenschaft (Dichte, optisches Drehvermögen, elektrolytisches Leitvermögen, Wärmetönung, Gefrierpunktsdepression usw.) einer Lösung von der Konzentration $x$. Sind nun die richtigen $x$ alle im Verhältnis $1 + \sigma$ grösser, als diejenigen, welche bei der Berechnung der Zahlenkonstanten $a, b, c \ldots$ aus den Beobachtungen eingesetzt worden waren, so ist offenbar $a$ ungeändert zu belassen, und $b$ in $b/(1 + \sigma)$, $c$ in $c/(1 + \sigma)^2$ usw., oder bei kleinem $\sigma$ merklich in $b(1 - \sigma)$, $c(1 - 2\sigma)$ usw. zu korrigieren.

Allgemein ändert sich in einem additiven Gliede $k \cdot x^n$ der Koeffizient $k$ in $k(1 + \sigma)^n$ oder merklich in $k(1 - n\sigma)$, wo $n$ auch gebrochen oder negativ sein darf.

Auf Molekular- (oder Äquivalent-) konzentrationen $x$ eines Körpers angewendet, dessen Molekular- (oder Äquivalent-) gewicht sich bei dem Übergange zu neuen Atomgewichten aus $S$ in $S + \Delta S$ ändert, ist merklich $\sigma = -\Delta S/S$ zu setzen; z. B. wenn man vom System $H = 1$ zum System $O = 16$, d. h. $H = 1{\cdot}008$ übergeht, so wird $\sigma = -0{\cdot}008$, und in umgekehrter Richtung $\sigma = +0{\cdot}008$.

Relativ ausgedrückte Eigenschaften. Hiermit wird der häufige Fall gemeint, dass man die Grösse der Eigenschaft einer Lösung (z. B. unter dem Namen molares Drehvermögen, Äquivalentleitvermögen, Molekularvolumen) auf die Einheit der gelösten Menge bezieht, d. h. die vorhin $y$ genannte Grösse durch die Konzentration dividiert hat.

---

[1]) Vgl. z. B. Kohlrausch, Praktische Physik, S. 16 ff. Die Rechnung beruht bei uns auf der Beziehung:

$$0 = \frac{\partial f}{\partial a}\Delta a + \frac{\partial f}{\partial b}\Delta b + \ldots + \frac{\partial f}{\partial x}\Delta x.$$

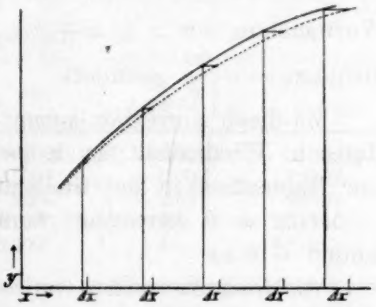
Eine so angegebene Eigenschaft heisse $u$. Dann ist zu beachten[1]), dass sich mit der Einheit $x$, z. B. mit dem bei der Rechnung angenommenen Molekulargewicht, auch $u$ selbst ändert, da in ihm $x$ als Nenner steckt.

Z. B. sieht man leicht, dass, mit der S. 44 angenommenen Bezeichnung, in einem additiven Glied $k.x^n$ der Zahlenfaktor $k$ hier einen Korrektionsdivisor $1+\sigma$ mehr bekommt als dort; er ist zu ändern in $k/(1+\sigma)^{n+1}$ oder merklich in $k(1-(n+1)\sigma)$. In einem Ausdruck $u = a + bx + cx^2 \ldots$ ist mithin $a$ in $a(1-\sigma)$, $b$ in $b(1-2\sigma)$, $c$ in $c(1-3\sigma)$ zu verwandeln.

**Korrektur von Tabellen, deren Argument die Konzentration ist[2]).**

Das blosse Umrechnen der Daten auf neue Grundlagen der Konzentrationen zerstört hier die runden Zahlen der Tabellenargumente. Ist durch das Umrechnen $x$ in $x+\Delta x$ übergegangen, so hat man, um wieder runde $x$ zu erhalten, noch dasjenige $y' = y + \Delta y$ zu suchen, welches nunmehr zu $x$ gehört.

Dies kann ja direkt durch graphische Scherung geschehen, indem man an die gegebenen Kurvenpunkte die $\Delta x$ horizontal ansetzt, dann durch deren Endpunkte die richtige (in der Figur punktierte) Kurve durchzieht und ihre Schnittpunkte mit den zu $x$ gehörenden Ordinaten abliest. Die Zeichnungen verlangen meist recht grosse Dimensionen. Über die vorteilhafte Einführung von $y/x$ statt $y$ als Ordinate vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 141 (1908), aber auch S. 47 des vorliegenden Aufsatzes.




Sind die Korrektionen $\Delta x$ nun, so, wie bei den Schwankungen durch Atomgewichtsänderungen, sehr klein, so ist es bequemer und genauer, die $y$ mit Hilfe des Gefälles der Kurve rechnerisch zu korrigieren. Der Gradient sei $\partial y/\partial x = \varepsilon$ bezeichnet.

Schreitet die Tabelle nach gleichen Differenzen von $x$ fort, so lässt $\varepsilon$ sich in der Regel genau genug direkt aus den Nachbarwerten der betroffenen Stelle ableiten, nämlich als $\varepsilon = \dfrac{y_{+1} - y_{-1}}{x_{+1} - x_{-1}}$, wobei die In-

[1]) Die Gleichung S. 44, Anm., erhält jetzt links $-(u/x)\Delta x$ statt Null.

[2]) Über Tabellen, welche die Konzentration als abhängige Variable geben (z. B. über Löslichkeit und Temperatur, oder solche Dichtetabellen, deren Argument die Dichte ist), bei denen also lediglich die Konzentrationsspalte einen Proportionalitätsfaktor erhält, braucht nichts gesagt zu werden.

dices $-1$ und $+1$ den vorausgehenden und nachfolgenden Wert markieren. Andernfalls nimmt man die $\varepsilon$, die sich aus aufeinanderfolgenden Werten rechnerisch ergeben, und interpoliert das $\varepsilon$ für den betreffenden Punkt entweder nach der Regeldetri oder graphisch. — Selbstverständlich kann man auch von vornherein graphisch mit Tangenten an die $y$-Kurve arbeiten; die rechnerischen Verfahren sind jedoch oft bequemer und genauer.

Es ist dann offenbar (vgl. auch die Figur) das gesuchte $\Delta y$:

$$\Delta y = -\varepsilon \Delta x \text{ oder auch } \Delta y = -\varepsilon x \frac{\Delta x}{x}. \tag{3}$$

Die zweite Form wird man wählen, wenn $x$ sich überall im gleichen Verhältnis ändert, wie z. B. bei dem Wechsel von Atomgewichten. Bedeutet $S$ das alte, $S + \Delta S$ das neu einzuführende Molekular- (bzw. Äquivalent-) gewicht des gelösten Körpers, und wird $\Delta S / S = \sigma$ bezeichnet, so ist $\Delta x / x = -\sigma$.

Tabellen mit **relativ** gemessenen Eigenschaften. Wenn $u$ die auf die Einheit der gelösten Menge bezogene Grösse bedeutet, also $x$ als Divisor enthält (vgl. unten), so wird $u$ selbst, durch die Verwandlung von $x$ in $x + \Delta x$, im Verhältnis $\frac{1}{1 + \Delta x / x}$, d. h. merklich um $-u \frac{\Delta x}{x}$ geändert.

Zu dieser Korrektion kommt die Scherungskorrektion (S. 45) hinzu. Da $u$ in Wirklichkeit fast immer mit wachsendem $x$ abnimmt, so soll zur Bequemlichkeit der Gradient $\vartheta$ dieser Abnahme eingeführt, also $-\partial u / \partial x = \vartheta$ bezeichnet werden. Die Scherungskorrektion beträgt mithin $+ \vartheta \Delta x$.

Als Gesamtkorrektion von $u$ kommt demnach:

$$\Delta u = +\left(\vartheta - \frac{u}{x}\right) \Delta x \text{ oder } = (\vartheta x - u) \frac{\Delta x}{x}, \tag{4}$$

wo nach Umständen der eine oder der andere Ausdruck rechnerisch bequemer ist.

Für manche Eigenschaften von Lösungen (z. B. Dichtezuwachs, Leitvermögen) ist die Darstellung in beiden, oben mit $y$ und $u$ bezeichneten Formen üblich. Der folgende Zusammenhang zwischen den Gradienten $\varepsilon$ von $y$ und $-\vartheta$ von $u$ kann nützlich sein, um den einen aus dem andern zu berechnen. Aus $u = y / x$ oder $y = xu$ folgt $\partial y / \partial x = u + x \partial u / \partial x$, oder mit unsern Bezeichnungen:

$$\varepsilon = u - \vartheta x \text{ oder: } \vartheta = \frac{u - \varepsilon}{x}. \tag{4}$$

Der (negative) Gradient $\vartheta$ von $u$ kann sich gegen $x = 0$ hin der Unendlichkeit nähern, was seine Ableitung aus der eigenen Kurve oder Tabelle für kleine $x$ erschwert. Dann ist die zweite Gleichung nützlich.

Aus der ersten sieht man, was auch unmittelbar einleuchtet, dass für $x = 0$ der Grenzwert des Gradienten $\varepsilon$ der absoluten Kurve dem Grenzwerte $u$ gleich wird. (Ein Unendlichwerden von $\vartheta$ in solchem Grade, dass $\vartheta x$ für $x = 0$ nicht verschwände, wird nicht vorkommen.)

Liegt die Ursache der Korrektionen im geänderten Molekular- (oder Äquivalent-) gewicht, so werde wieder das alte Molekulargewicht mit $S$, das neue mit $S + \Delta S$ und $\Delta S / S = \sigma$ bezeichnet. Dann ist $\Delta x / x = -\sigma$, und die gesamte Korrektion beträgt:

$$\Delta u = +(u - \vartheta x)\,\sigma .$$

Mit abnehmendem $x$ wird der Einfluss von $\vartheta x$ immer kleiner, und als Grenzwert für $x = 0$ kommt $\Delta u = +u\sigma$ oder $\Delta u / u = +\sigma$, was ohne weiteres einleuchtet.

**Beispiel: Das elektrische Leitvermögen von $NaNO_3$.**

Der früher veröffentlichten Tabelle [1]) liegen die Äquivalentgewichte zugrunde $Na = 23{\cdot}05$, $NO_3 = 62{\cdot}04$. Wir wollen die gekürzte Tabelle auf die internationalen Zahlen für 1909 umrechnen: $Na = 23{\cdot}00$, $NO_3 = 62{\cdot}01$. Es gilt also $\Delta S = -0{\cdot}08$, mithin $\sigma = -\Delta S / S = +0{\cdot}08 / 85 = +0{\cdot}00094$.

Um beide Beispiele vorzuführen, soll sowohl das Leitvermögen selbst wie das Äquivalentleitvermögen behandelt werden, praktisch genügt selbstverständlich eins von ihnen.

Leitvermögen $y$.

| $x$ | $y$ | $\varepsilon = \frac{\partial y}{\partial x}$ | $\varepsilon x$ | $\Delta y = -0{\cdot}00094 . \varepsilon x$ | $y$ korr. $= y + \Delta y$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | 10·455 | 104·2 | 10·4 | — 0·0098 | $10{\cdot}445_2$ |
| 1 | 102·85 | 101·6 | 102 | — 0·096 | $102{\cdot}75_4$ |
| 10 | 981·6 | 95 | 950 | — 0·89 | $980{\cdot}7_1$ |
| 100 | 8724 | 81 | 8100 | — 7·6 | $8716{\cdot}_4$ |
| 1000 | 65860 | 51 | 51000 | — 48 | $6581_2$ |

Zur Rechnung bequeme Zahlengrössen entstehen, wenn wir die Konzentrationen $x$ nach $10^6$ g-Äqu. / ccm und die Leitvermögen $y$ nach $10^6\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ zählen. $u = y / x$ ist eben das Äquivalentleitvermögen in gebräuchlichem Masse. (Nach gewohnter Bezeichnung $x = 10^6\,\eta$, $y = 10^6\,\varkappa$, $u = \Lambda$.)

Äquivalentleitvermögen $u$.

| $x$ | $u$ | $\vartheta = -\partial u / \partial x = (u - \varepsilon) / x$ | $\vartheta x$ | $u - \vartheta x$ | $\Delta u = -0{\cdot}00094\,(u - \vartheta x)$ | $u$ korr. $= u + \Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | 104·55 | 3·5 | 0·35 | 104 | — 0·098 | $104{\cdot}45_2$ |
| 1 | 102·85 | 1·2 | 1·2 | 102 | — 0·095 | $102{\cdot}74_5$ |
| 10 | 98·16 | 0·31 | 3·1 | 95 | — 0·089 | $98{\cdot}07_1$ |
| 100 | 87·24 | 0·062 | 6·2 | 81 | — 0·076 | $87{\cdot}16_4$ |
| 1000 | 65·86 | 0·015 | 15 | 51 | — 0·048 | $65{\cdot}81_2$ |

[1]) Kohlrausch und Maltby, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 210 (1900); Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900, 1003; auch Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 750 (1901).

Die Gradienten $\varepsilon = \partial y / \partial x$ sind für die Intervalle der ausführlichen Tabelle (loc. cit.) zahlenmässig berechnet und dann für die in Betracht kommenden $x$ graphisch interpoliert worden; vgl. S. 47. $\vartheta = -\partial u / \partial x$ wurde aus den $u$ und $\varepsilon$ als $\vartheta = (u - \varepsilon) / x$ berechnet; siehe Gleichung (4). (Diese auf $\varepsilon$ und $\vartheta$ verwendete Sorgfalt übersteigt das, was für die kleinen Korrektionen genügen würde.)

Als praktische Bemerkung werde angefügt, dass die Korrektionen der hier ausgelassenen Werte, welche die ausführliche Tabelle noch enthält, sich genügend genau aus unserm Gerippe interpolieren lassen.

An den bis jetzt genauer untersuchten Salzen ändern sich durch die Atomgewichte für 1909 die Molekulargewichte meist weniger als in unserm Beispiel.

Marburg, Dezember 1909.

# Thermochemische Untersuchungen der organischen Verbindungen.

## Dritte Mitteilung. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

**W. Swientosławski.**

(Mit einer Beilage, Tabelle I.)

(Eingegangen am 13. 11. 09.)

### I. Theoretischer Teil.

In vorliegender Abhandlung können wir nur die wichtigsten Fragen und Beweise der thermochemischen Analyse der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen einer Übersicht unterwerfen, da nicht nur die Analyse der Daten der experimentell von uns untersuchten Körper, sondern auch die Beweise und die Regelmässigkeiten[1]), welche ausführlich ausgearbeitet und erweitert sind, viel Platz erfordern. Darum führen wir unten nur eine kurze theoretische Betrachtung der $(C—N)$-, $(N—H)$- und $(C\equiv N)$-Bindungen an, um auch in dieser Reihe der Atombindungen alle charakteristischen Zeichen der Atombindungsveränderung zu beweisen.

Wenn wir die Spaltungswärme der Bindungen mit algebraischen Symbolen bezeichnen:

$$(C—C) = y; \quad (C—H) = x; \quad (O=O) = 2w; \quad (C—N) = \beta;$$
$$(H—N) = \alpha; \quad (N\equiv N) = 3n; \quad (C—O) = z; \quad (O—H) = u;$$

und die letztern im Verbrennungsschemata der Nitrile:

$$C_a H_b N_c + \frac{2a+b}{2} O_2 = a\,CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + \frac{c}{2} N_2 \cdots + A\,\text{Kal.} \qquad (1)$$

tertiären Amine:

$$2(C_aH_{2a+1})_3N + \frac{18a+3}{2} O_2 = N_2 + 6a\,CO_2 + (6a+3)H_2O \cdots + 2A_3\,\text{Kal.} \qquad (2)$$

sekundären Amine:

$$2(C_aH_{2a+1})_2NH + \frac{12a+3}{2} O_2 = N_2 + 4a\,CO_2 + (4a+3)H_2O \cdots + 2A_2\,\text{Kal.} \qquad (3)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 513 (1909); **67**, 80 (1909).

primären Amine:

$$\left.\begin{aligned} 2(C_aH_{2a+1})NH_2 + \frac{6a+3}{2}\,O_2 &= N_2 + 2aCO_2 \\ &\quad + (2a+3)H_2O \cdots\cdots + 2A_1 \text{ Kal.} \end{aligned}\right\} (4)$$

und Ammoniak:

$$2NH_3 + \frac{3}{2}\,O_2 = N_2 + 3H_2O \cdots\cdots + 2A_0 \text{ Kal.} \quad (5)$$

einführen, wo $A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_0$ und $A$ die molekulare Verbrennungswärme der Nitrile, Amine und Ammoniak bedeuten, dann erhalten wir folgende Verbrennungsgleichungen:

$$(a-1)y + bx + 3c\beta + (2a+b)w - 4az - bu - \frac{3}{2}cn + A = O \quad (I)$$

$$\left.\begin{aligned} 6(a-1)y + 6(2a+1)x + 6\beta + (18a+3)w - 3n \\ - 24az - (12a+6)u + 2A_3 = 0 \end{aligned}\right\} (II)$$

$$\left.\begin{aligned} 4(a-1)y + 4(2a+1)x + 4\beta + 2\alpha + (12a+3)w \\ - 3n - 16az - (8a+6)u + 2A_2 = 0 \end{aligned}\right\} (III)$$

$$\left.\begin{aligned} 2(a-1)y + 2(2a+1)x + 2\beta + 4\alpha + (6a+3)w \\ - 3n - 8az - (4a+6)u + 2A_1 = 0 \end{aligned}\right\} (IV)$$

$$6\alpha + 3w - 3n - 6u + 2A_0 = 0 \quad (V)$$

oder umgeformt:

$$\left.\begin{aligned} (a-1)(y+w-2z) + b(x+w-z-u) \\ + 3c(\beta - z + {}^1/_2(w-n)) + A = 0 \end{aligned}\right\} (I)$$

$$\left.\begin{aligned} (3a-3)(y+w-2z) + (6a+3)(x+w-z-u) \\ + 3(\beta - z + {}^1/_2(w-n)) + A_3 = 0 \end{aligned}\right\} (II)$$

$$\left.\begin{aligned} (2a-2)(y+w-2z) + (4a+2)(x+w-z-u) \\ + (\alpha - u + {}^1/_2(w-n)) + 2(\beta - z + {}^1/_2(w-n)) + A_2 = 0 \end{aligned}\right\} (III)$$

$$\left.\begin{aligned} (a-1)(y+w-2z) + (2a+1)(x+w-z-u) \\ + 2(\alpha - u + {}^1/_2(w-n)) + (\beta - z + {}^1/_2(w-n)) + A_1 = 0 \end{aligned}\right\} (IV)$$

$$3(\alpha - u + {}^1/_2(w-n)) + A_0 = 0 \quad (V)$$

Aus den angeführten Verbrennungsgleichungen geht hervor, dass die einzelnen Ausdrücke $(x+w-z-u)$; $(y+w-2z)$; $(\beta - z + {}^1/_2(w-n))$ und $(\alpha - u + {}^1/_2(w-n))$ sich in den Verbrennungsgleichungen so viele Male begegnen, wie viele Atombindungen $(C-H)$, $(C-C)$, $(N-C)$ und $(H-N)$ der untersuchte Körper enthält. Solche Ausdrücke haben wir schon früher als thermochemische Charakteristiken benannt, da sie die Atombindungen in verschiedenen Prozessen thermochemisch charakterisieren.

Tabelle 1.

| Name und Formel | $M$ | $t$ | $B$ | $A$ | *Aut.* | $P$ | $A_{gas}$. | $3[\beta - z + {}^1/_3(w-n)]$ | $[\beta - z + {}^1/_3(w-n)]$ | Mittel | $3(\beta_O - \beta_X)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cyanwasserstoff, $H.CN$ | 27 | — | 52·9 | 158·6 | *Th.* | — | 158·6 | 105·7 | 35·2 | 35·3 | — |
| „ „ „ | 27 | — | 52·9 | 159·15 | *B.* | — | 159·2 | 106·3 | 35·4 | | |
| Cyan, $NC.CN$ | 52 | — | 52·6 | 259·6 | *Th.* | — | 259·6 | 103·5 | 34·5 | 34·8 | 106·0—104·3= 2·3 *K* |
| „ „ | 52 | — | 52·6 | 262·5 | *B.* | — | 262·5 | 105·0 | 35·0 | | |
| Acetonitril, $CH_3.CN$ | 41 | 81·6° | 211·4 | 313·2 | *Th.* | — | 313·2 | 101·8 | 33·9 | 31·8 | 106·0— 95·3=10·7 *K* |
| „ „ | 41 | 81·6 | 211·4 | 291·7 | *B. P.* | 8·4 | 300·1 | 88·7 | 29·6 | | |
| Propionitril, $C_2H_5.CN$ | 55 | 97·0 | 369·6 | 446·7 | „ | 9·65 | 456·4 | 86·8 | 28·9 | 28·9 | 106·0— 86·8=19·2 *K* |
| Benzonitril, $C_6H_5.CN$ | 103 | 190·6 | 790·4 | 865·9 | „ | 16·8 | 882·7 | 92·3 | 30·8 | 30·8 | 106·0— 92·3=13·7 *K* |
| Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2.CN$ | 117 | 231·7 | 948·7 | 1023·8 | „ | 21·26 | 1044·1 | 95·4 | 31·5 | 31·5 | 106·0— 95·4=10·6 *K* |

Tabelle 2.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Trimethylamin, $(CH_3)_3N$ | 59 | Gas | 476·0 | 578·3 | *Lem.* | — | 578·3 | 102·3 | 34·1 | 34·3 | 106·0—103·0= 3·0 *K* |
| „ „ | 59 | „ | 476·0 | 577·6 | *Müll.* | — | 577·6 | 101·6 | 33·9 | | |
| „ „ | 59 | „ | 476·0 | 581·03 | *Th.* | — | 581·0 | 105·0 | 35·0 | | |
| Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$ | 101 | 89 | 951·1 | 1047·1 | *Müll.* | — | 1047·1 | 96·0 | 32·0 | 32·4 | 106·0— 97·2= 8·8 *K* |
| „ „ | 101 | 89 | 951·1 | 1040·7 | *Lem.* | 8·8 | 1049·5 | 98·4 | 32·8 | | |
| „ „ | 101 | 89 | 951·1 | 1055·6 | *Th.* | — | 1055·6 | 104·4 | 34·8 | — | — |
| Triisobutylamin, $(C_4H_9)_3N$ | 185 | 177—180 | 1901·3 | 1971·6 | *Lem.* | 23·7 | 1995·3 | 94·0 | 31·3 | 31·3 | 106·0— 94·0=12·0 *K* |
| Triisoamylamin, $(C_5H_{11})_3N$ | 227 | $^{233}/_{257}$ | 2376·5 | 2456·3 | „ | *S* | $2456·3+S$ | $79·8+S$ | $26·6+S/_3$ | — | — |
| Aromatische | | | | | | | | | | | |
| Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$ | 121 | 192 | 1054·5 | 1042·9 | *St. K. La.* | 18·8 | 1157·8 | 103·3 | 34·4 | — | 106·0—103·3= 2·7 *K* |
| Diäthylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ | 149 | 213 | 1371·8 | 1451·8 | *St.* | 24·1 | 1475·9 | 104·1 | 34·7 | — | 106·0—104·1= 1·9 *K* |
| Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$ | 245 | $t' = 127$ | 2213·3 | 2269·0 | „ | (45) | 2314·0 | 100·7 | 33·6 | — | 106·0—100·7= 5·3 *K* |
| Pyridin, $C_5H_5N$ | 79 | — | 580·0 | 673·7 | *Delep.* | — | 673·7 | 93·7 | 31·23 | — | 106·0— 93·7=12·3 *K* |

Verbrennungswärme des Ammoniaks, $NH_{3(gas)}$: 90·65 Kal. nach Thomsen / 91·30 Kal. nach Berthelot } $p$ = Konst.

d. h.: $(a - u + {}^1/_2(w-n)) = -30·3$ Kal.

Thermochemische Charakteristiken der $(C—C)$- und $(C—H)$- Bindungen sind schon in unsern vorigen[1]) Abhandlungen als konstante Funktionen erlernt. In der Tat entsprechen die Ausdrücke:

$$y + w - 2z = -52{\cdot}6 \text{ Kal.}$$
$$x + w - z - u = -52{\cdot}9 \text{ Kal.}$$

den Verbrennungsschemata der Atombindungen $(C—C)$ und $(C—H)$ und bleiben in allen Reihen der untersuchten Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen ohne irgendwelche Veränderung. Dies ermöglicht uns, die Ausdrücke (I), (II) usw. mit:

$$3(\beta - z + {}^1/_2(w - n)) = -\frac{A + B}{C} \quad \text{(I)}$$

$$3(\beta - z + {}^1/_2(w - n)) = -A_3 + B \quad \text{(II)}$$

$$2(\beta - z + {}^1/_2(w - n)) + (\alpha - u + {}^1/_2(w - n)) = -A_2 + B \quad \text{(III)}$$

$$(\beta - z + {}^1/_2(w - n)) + 2(\alpha - u + {}^1/_2(w - n)) = -A_1 + B \quad \text{(IV)}$$

$$3(\alpha - u + {}^1/_2(w - n) = -A_0 \quad \text{(V)}$$

zu bezeichnen, wo $-B$ immer die Summe der $m(y + w - 2z) + n(x + w - z - u)$-Ausdrücke und $m$, $n$ die Zahl der $(C—C)$-, $(C—H)$-Bindungen bedeuten. Daraus folgt, dass für Nitrile (I), tertiäre Amine (II) und Ammoniak (V) wir unmittelbar die Bedeutung der $(\beta - z + {}^1/_2(w - n))$ und $(\alpha - u + {}^1/_2(w - n))$ Grössen bestimmen können, da die $A$-Grösse uns aus kalorimetrischen Versuchen bekannt ist.

Unten führen wir zwei Tabellen, der Nitrile und der tertiären Amine und eine $(\alpha - u + {}^1/_2(w - n))$-Bestimmung für Ammoniak an. Die einzelnen Rubriken bedeuten: $M$ = Molekulargewicht; $t$ = Siedepunkt; $-B$ = der Ausdruck $m(y + w - 2z) + n(x + w - z - u)$, wo $n$ und $m$ die Zahl der $(C—H)$- und $(C—C)$-Bindungen sind; $A$ = Verbrennungswärme bei 18°; *Aut.* = Forscher; $P$ = Korrektur für den gasförmigen Zustand; $A_{gas.}$ = Verbrennungswärme des gasförmigen Körpers. Weiter folgen die bestimmten Charakteristiken, durchschnittliche Werte und die Bildungswärmezuwachse $3(\beta_0 - \beta_1) = \triangle\beta$ der analysierten Atombindungen.

In den Tabellen 1 und 2 ist eine deutliche Vergrösserung der Bildungswärme der $(C—N)$- und $(C{\equiv}N)$-Bindungen bemerkbar. Ungeachtet der geringen Zahl der untersuchten Körper, können wir mit Sicherheit beweisen, dass der Zuwachs $\triangle\beta_n$ der Nitrile merklich grösser ist als derjenige $\triangle\beta_3$ der tertiären Amine:

[1]) Loc. cit.

| Formel | $\Delta M$ | $3\Delta\beta_n$ | Formel | $\Delta M$ | $3\Delta\beta_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCN$ | 14 | 10·7 $K$ | $(CH_3)_3N$ | 42 | 5·8 $K$ |
| $CH_3CN$ | 14 | 8·5 $K$ | $(C_2H_5)_3N$ | $2\times42$ | $2\times1{\cdot}6$ $K$ |
| $C_3H_5CN$ | | | $(C_4H_9)_3N$ | | |

Wenn wir weiter den Übergang:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $R-N-R$ | $R-N-R$ | $R-N-H$ | $H-N-H$ |
| $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ | $\vert$ |
| $R$ | $H$ | $H$ | $H$ |
| $\beta_3 = (N-C)$ | $\beta_2 = (N-C)$ | $\beta_1 = (N-C)$ | — |
| — | $\alpha_2 = (N-H)$ | $\alpha_1 = (N-H)$ | $\alpha_0 = (N-H)$ |

aus dem Standpunkte des qualitativen Ausdruckes:

$$\beta, \alpha = f(M)$$

der Massenwirkung betrachten, dann müssen wir erwarten, dass:

$$\beta_3 > \beta_2 > \beta_1 \quad \text{und:} \quad \alpha_0 < \alpha_1 < \alpha_2$$

sein müssen.

Da wir nur die Charakteristiken:

$$\beta_3 - z + {}^1/_2(w-n)$$

und:

$$\alpha_0 - u + {}^1/_2(w-n)$$

unmittelbar berechnen können, d. h., dass uns nur das Maximum für $\beta$ und das Minimum für $\alpha$ bekannt ist, so müssen wir den Umstand einer Betrachtung unterwerfen, in welcher Weise die zwei veränderlichen Funktionen $\alpha$ und $\beta$ in den Gleichungen:

$$2(\alpha_1 - u + {}^1/_2(w-n)) + (\beta_1 - z + {}^1/_2(w-n)) = C_1$$

(der primären Amine),

$$(\alpha_2 - u + {}^1/_2(w-n)) + 2(\beta_2 - z + {}^1/_2(w-n)) = C_2$$

(der sekundären Amine),

(wo $C_1 = -A_1 + B$ und $C_2 = -A_2 + B$:)

sich verändern können.

Wenn, wie es schon oben gesagt ist, $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ und: $\alpha_0 < \alpha_1 < \alpha_2$ sind, somit:

$$(\beta_1 - z + {}^1/_2(w-n)) = C_1 - 2(\alpha + \Delta\alpha_1)$$

$$2(\beta_2 - z + {}^1/_2(w-n)) = C_2 - (\alpha + \Delta\alpha_2),$$

wo $\alpha$ kurz den Ausdruck $(\alpha - u + {}^1/_2(w-n))$ bezeichnet.

Setzen wir die Zuwächse $\Delta\alpha_1$ und $\Delta\alpha_2$ gleich Null, so erhalten wir für die Unterschiede $(C_1 - 2\alpha)$ und $(C_2 - \alpha)$ grössere, und für $\Delta\beta_1 = \beta_3 - \beta_1$ und $\Delta\beta_2 = \beta_3 - \beta_2$ kleinere Werte, d. h., wenn die angenommene Voraussetzung $\Delta\alpha = 0$ der Wirklichkeit nicht entspricht, werden unsere Bestimmungen für $\Delta\beta_1$-, $\Delta\beta_2$-Grössen vermindert, und die $\beta$-Funktion wird zu ihrer Konstanz angenähert. In Wirklichkeit

Tabelle 3.

| Name und Formel | $M$ | $t$ | $B$ | $A$ | *Aut.* | $P$ | $A_{gas}$ | $[\beta - z + {}^1/_2(w-n)]$ | | $3[(\beta - z + {}^1/_2(w-n)]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylamin, $CH_3NH_2$ | 31 | Gas | 219·3 | 258·3 | Th. | — | 258·3 | 39·0 | | |
| „ „ | 31 | | 219·3 | 258·1 | Lem. | — | 258·1 | 38·8 | 38·5 | 115·5 |
| „ „ | 31 | | 219·3 | 256·9 | Müll. | — | 256·9 | 37·6 | | |
| Äthylamin, $C_2H_5NH_2$ | 45 | | 377·6 | 415·7 | Th. | — | 415·7 | 38·1 | 38·1 | 114·3 |
| Propylamin, $C_3H_7NH_2$ | 59 | 49° | 536·0 | 576·6 | Th. | — | 576·6 | 40·6 | | |
| „ „ | 59 | 49 | 536·0 | 560·3 | Lem. | 7·66 | 568·0 | 32·0 | 36·0 | 108·0 |
| Butylamin, $C_4H_9NH_2$ | 73 | 75·5 | 694·4 | 713·2 | Lem. | 9·04 | 722·2 | 27·8 | | |
| Isobutylamin, „ | 73 | 75·5 | 694·4 | 727·0 | Th. | — | 727·0 | 32·6 | | |
| „ $(CH_3)_2 . CH . CH_2NH_2$ | 73 | 68—69 | 694·4 | 712·0 | Lem. | 8·47 | 720·5 | 26·1 | 28·7 | 86·1 |
| „ $CH_3CH_2 . CH . (CH_3)NH_2$ | 73 | 63 | 694·4 | 714·0 | Lem. | 8·45 | 722·5 | 28·1 | | |
| „ $(CH_3)_3CNH_2$ | 73 | 45·2 | 694·4 | 716·0 | Lem. | 7·56 | 723·5 | 29·1 | | |
| Isoamylamin, $C_5H_{11}NH_2$ | 87 | 103 | 852·8 | 869·8 | Lem. | 13·2 | 882·8 | 30·0 | | |
| „ „ | 87 | 103 | 852·8 | 876·4 | Müll. | — | 876·4 | 23·6 | 26·8 | 80·4 |
| Hexylamin, $C_6H_{13}NH_2$ | 101 | 128 | 1011·1 | 1026·1 | Lem. | 14·0 | 1040·1 | 29·0 | 29·0 | 87·0 |
| Heptylamin, $C_7H_{15}NH_2$ | 115 | 153 | 1169·5 | 1183·0 | Lem. | 16·5 | 1199·5 | 30·0 | 30·0 | 90·0 |
| Aromatische | | | | | | | | | | |
| Anilin, $C_6H_5NH_2$ | 93 | 181·5 | 798·4 | 818·5 | P. | 17·86 | 836·3 | 37·9 | | |
| „ „ | 93 | 181·5 | 798·4 | 815·3 | Lem. | 17·86 | 833·1 | 34·7 | 34·9 | 114·7 |
| „ „ | 93 | 181·5 | 798·4 | 812·7 | St. K. La | 17·86 | 830·5 | 32·1 | | |
| Toluidin *o*, $C_6H_4CH_3NH_2$ | 107 | 197 | 956·8 | 964·7 | P. | 20·0 | 984·7 | 27·9 | 28·5 | 85·5 |
| Toluidin *m*. „ | 107 | 199 | 956·8 | 965·6 | P. | 20·2 | 985·8 | 29·0 | | |
| Toluidin *p*. „ | 107 | $^{150}/_{198}$ | 956·8 | 958·8 | P. | $20·0 + S$ | $978·8 + s$ | $22·0 + S$ | | |
| Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$ | 107 | 183 | 956·8 | 961·0 | Lem. | 19·17 | 980·2 | 23·4 | 26·4 | 79·2 |
| „ „ | 107 | 183 | 956·8 | 967·0 | P. | 19·17 | 986·2 | 29·4 | | |

aber, ungeachtet dessen, dass wir die Konstanz der $(H-N)$ = $\alpha$-Bindung angenommen haben, kann die Vergrösserung $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ mit Sicherheit festgestellt werden. Dies geht aus den unten angeführten Tabellen 3 und 4 klar hervor.

Tabelle 4.

| Name und Formel | $M$ | $t$ | $B$ | $A$ | *Aut.* | $P$ | $A_{gas}$ | $2[\beta - z + \frac{1}{2}(w-n)]$ | $[\beta - z + \frac{1}{2}(w-n)]$ | $3[\beta - z + \frac{1}{2}(w-n)]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$ | 45 | 203° | 347·6 | 420·5 | Th. | — | 420·5 | 72·9 | 36·5 | |
| „ „ | 45 | 203 | 347·6 | 426·0 | Müll. | — | 426·0 | 78·4 | 39·2 (?) | 107·7 |
| „ „ | 45 | 203 | 347·6 | 418·2 | Lem. | — | 418·2 | 70·6 | 35·3 | |
| Diaethylamin, $(C_2H_5)_2NH$ | 73 | 55·5 | 364·4 | 726·1 | „ | 7·7 | 733·8 | 69·4 | 34·7 | 104·1 |
| Diisobutylamin, $(C_4H_9)_2 . NH$ | 129 | 133—140 | 1297·9 | 1353·6 | „ | 17·60 | 1371·2 | 73·3 | 36·6 | 109·8 |
| Diisoamylamin, $(C_5H_{11})_2 . NH$ | 177 | 178—180 | 1614·6 | 1666·9 | „ | 23·1 | 1690·0 | 75·4 | 37·7 | 113·1 |
| Aromatische | | | | | | | | | | |
| Methylanilin, $C_6H_5 . NH . CH_3$ | 107 | 192 | 927·0 | 974·0 | P. | 19·55 | 993·6 | 66·6 | 33·3 | 99·9 |
| Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ | 169 | 54°/$_{809}$ | 1505·8 | 1536·9 | St.K.L | (40) | 1576·9 | 71·1 | 35·6 | 106·8 |

Tabelle 3.

Die Veränderlichkeit der $\beta$-Funktion geht aus den drei Tabellen der Amine recht klar hervor, doch ist hier nicht nur die Vergrösserung der Bildungswärme in allen Reihen der Amine zu bestätigen, — die angeführten Tabellen erweisen einige charakteristische Zeichen der $\beta$-Veränderung, welche wir in einer allgemeinen Zusammenstellung (Tabelle 5) übersehen wollen.

Tabelle 5 besteht aus sechs Rubriken: $F$ — Formel der Körper, $M$ — Molekulargewicht; $\Delta M$ — Molekularzuwachs beim Übergange von dem einen zu den andern Homologen; $3(\beta - z + {}^1/_2(w-n))$ — die Bedeutung der thermochemischen Charakteristik der $3(C-N)$-Bindung, $3\Delta\beta$ — Bildungswärmezuwachs; $Am + HCl$ — Neutralisationswärme des gelösten Amins. — Durchschnittliche Werte sind in der Voraussetzung: $\Delta M = 42$ (Nitrile ausgenommen), zusammengesetzt.

Also, wie oben vorausgesetzt war, ist der Übergang:

$$\begin{array}{ccc} C-N-C & \rightarrow & C-N-C \\ | & & | \\ C & & H \end{array} \qquad \rightarrow \qquad \begin{array}{c} C-N-H \\ | \\ H \end{array}$$

$$\beta_3 = (C-N) \qquad \beta_2 = (C-N) \qquad \beta_1 = (C-N)$$

$(CH_3)_3N$ $\beta_3 = -34{\cdot}3$ Kal. $(CH_3)_2NH$ $\beta_2 = -35{\cdot}8$ Kal. $CH_3NH_2$ $\beta_1 = -38{\cdot}5$ Kal.

$(C_2H_5)_3N$ $\beta_3 = -32{\cdot}6$ „ $(C_2H_5)_2NH$ $\beta_2 = -34{\cdot}7$ „ $C_2H_5NH_2$ $\beta_1 = -38{\cdot}1$ „

Tabelle 5.

| Nitrile $\left[C \equiv N\right]$ | | | | | Tertiäre Amine $\left[\begin{matrix}C-N-C \\ \vert \\ C\end{matrix}\right]$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F$ | $M$ | $dM$ | $3[\beta - z + {}^1/_2(w-n)]$ | $d\beta$ | $F$ | $M$ | $dM$ | $3[\beta - z + {}^1/_2(w-n)]$ | $d\beta$ | $A_m + HCl$ |
| $HCN$ | 27 | $>14$ | 106·0 | $>11·0$ | $(CH_3)_3N$ | 59 | $>42$ | 103·0 | $>5·8$ | 8·90 |
| $CH_3CN$ | 41 | $>14$ | 95·0 | $>8·2$ | $(C_2H_5)_3N$ | 101 | $>42$ | 97·2 | | 9·60 $>0·70$ |
| $C_2H_5CN$ | 55 | $>14$ | 86·8 | | $(C_3H_7)_3N$ | 143 | $>42$ | — | $2·1·6$ | — |
| — | — | — | — | — | $(C_4H_9)_3N$ | 185 | $>42$ | 94·0 | | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | | $dM = 14$ | | $d\beta = 9·6$ | | | $dM = 42$ | Durchschnittliche $d\beta = 3·0$ | | $Q_3 = 9.25$ $dQ_3 = 0·70$ |
| Aromatische | | | | | | | | | | |
| $C_6H_5CN$ | 103 | $>14$ | 92·3 | — | $C_6H_5N(CH_3)_2$ | — | — | 103·3 | — | 6·8 |
| $C_6H_5CH_2CN$ | 117 | | 95·4 | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | | | | | | | | | | $Q_2 = 6·8$ |

(wo $\beta$ kurz den Ausdruck $(\beta - z + {}^1/_2(w-n))$ bezeichnet, mit $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ verbunden. Vergleichen wir aber die $\Delta\beta$-Zuwachse miteinander:

| | | |
|---|---|---|
| $(C_nH_{2n+1})_3N$ | $3\Delta\beta_3 = 3·0$ Kal. | $\Delta M = 42$ |
| $(C_nH_{2n+1})_2NH$ | $3\Delta\beta_2 = 3·6$ „ | $\Delta M = 42$ |
| $(C_nH_{2n+1})NH_2$ | $3\Delta\beta_1 = 8·8$ „ | $\Delta M = 42$ |
| $(C_nH_{2n+1}).CN$ | $3\Delta\beta_n = 9·6$ „ | $\Delta M = 14$ |

So sehen wir: dass die Zuwachse der primären Amine grösser als die Zuwachse der sekundären, und die letztern grösser als diejenigen der tertiären sind. Endlich sind die Zuwachse der Nitrile ungeachtet, dass $\Delta M = 14$ bedeutend grösser als die $3\Delta\beta_n$-Grössen der primären Amine.

Vergleichen wir die Neutralisationswärme der Amine miteinander:

| $F$ | $Q_3$ | $F$ | $Q_2$ | $F$ | $Q_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $HNH_2$ | 12·45 Kal. | — | — | — | — |
| $CH_3NH_2$ | 13·05 „ | $(CH_3)_2NH$ | 11·60 Kal. | $(CH_3)_3N$ | 8·90 Kal. |
| $C_2H_5NH_2$ | 13·20 „ | $(C_2H_5)_2NH$ | 12·40 „ | $(C_2H_5)_3N$ | 9·60 „ |
| $C_3H_7NH_2$ | 13·80 „ | $(C_3H_7)_2NH$ | 13·50 „ | — | — |

so tritt eine Wärmeverminderung $Q_1 > Q_2 > Q_3$ bei dem Übergange

Tabelle 5 (Fortsetzung).

| Sekundäre Amine $\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>\!N-H\right]$ | | | | | | Primäre Amine $\left[C-N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F$ | $M$ | $dM$ | $3[\beta-\varepsilon+\frac{1}{2}(w-n)]$ | $d\beta$ | $A_m+HCl$ | $F$ | $M$ | $dM$ | $3[\beta-\varepsilon+\frac{1}{2}(w-n)]$ | $d\beta$ | $A_m+HCl$ |
| $(CH_3)_2NH$ | 45 | | 107·7 | | 11·60 | $CH_3NH_2$ | 31 | | 115·5 | | 13·05 |
| | | >28 | | >3·6 | | | | >14 | | > 1·1 | >0·15 |
| $(C_2H_5)_2NH$ | 73 | | 104·1 | | 12·40 | $C_2H_5NH_2$ | 45 | | 114·3 | | 13·20 |
| | | >28 | | | | | | >14 | | > 6·3 | >0·60 |
| $(C_3H_7)_2NH$ | 101 | | — | — | 13·50 | $C_3H_7NH_2$ | 59 | | 108·0 | | 13·80 |
| | | | | | | | | >14 | | >11·9 | >0·15 |
| — | — | — | — | — | — | $C_4H_9NH_2$ | 73 | | 86·1 | | 13·95 |
| | | | | | | | | >14 | | > 5·7 | >0·35 |
| — | — | — | — | — | — | $C_5H_{11}NH_2$ | 87 | | 80·4 | | 13·70 (?) |

Werte

$dM = 28$ $d\beta_2 = 3{\cdot}6$ $Q_2 = 12{\cdot}5$ $dQ = 0{\cdot}85$ — $dM = 14$ $d\beta = 8{\cdot}8$ $Q_1 = 13{\cdot}5$ $dQ_1 = 0{\cdot}30$

| Reihe | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5NHCH_3$ | — | — | 99·9 | — | 6·9 | $C_6H_5NH_2$ | — | — | 114·7 | — | 7·4 |
| — | — | — | — | — | — | $C_6H_4CH_3NH_2$ | — | — | 85·5 | — | 7·6 |
| — | — | — | — | — | — | $C_6H_5CH_2NH_2$ | — | — | 79·2 | — | 12·9 |

$Q_2 = 6{\cdot}9$ $Q_1 = 7{\cdot}4$

$$C-N-H \;\rightarrow\; C-N-C \;\rightarrow\; C-N-C$$

hervor, ungeachtet dessen, dass die Wärmevergrösserung $\Delta Q$ bei dem Übergange von den ersten Repräsentanten zu den übrigen Homologen ohne Veränderung bleibt.

Es scheint uns, dass diese Eigenschaften der Atombindungs- und Neutralisationswärmeveränderung mit folgender Hypothese erklärt werden können: eine Vertretung des Wasserstoffatomes durch Radikal ruft eine Belastung des Stickstoffatomes hervor; — die letztere entnimmt demselben das Vermögen, die Atombindungen mit weitgehender Sättigung zu bilden, d. h., dass $\Delta\beta_3 < \Delta\beta_2 < \Delta\beta_1 < \Delta\beta_n$ sein müssen. Die Stickstoffatombelastung muss auch eine deutliche Wärmeverminderung $Q_1 > Q_2 > Q_3$ der Salzbildung hervorrufen. Mit den Daten der Tabelle 5 ist diese Hypothese bestätigt.

In der Reihe der untersuchten Amine sind auch thermochemische Charakteristiken der aromatischen Amine angeführt. Eine vorläufige Vergleichung der letztern, mit denjenigen der Fettreihe macht es klar,

dass sie immer als exaltierende[1]) auftreten. Dieser Umstand ist uns schon aus der Analyse der sauerstoffhaltigen Charakteristiken gut bekannt. Wir haben diese Erscheinung durch eine innere Umwandlung des Benzolringes erklärt.

Eine vorläufige Übersicht der erlernten Erscheinungen macht es klar, dass die $(C-N)$-Bindung veränderlich ist und von der Radikalsphäre abhängt. Die Bildungswärme der $(C—N)$-Bindung wächst nicht nur mit der Molekularvergrösserung der Homologen, sondern auch bei dem Übergange von primären Aminen zu den sekundären, und von den letztern zu den tertiären. Eine Belastung des Stickstoffatomes entnimmt demselben das Vermögen, die Atombindungen mit weitgehender Sättigung zu bilden; — d. h. auch, dass die Neutralisationswärme der Amine und der Wärmezuwachse $\Delta\beta$ desto kleiner sind, je merklicher die Belastung des Stickstoffatomes ist.

Es geht aus den erlernten Fakten klar hervor, dass nicht nur die beschriebenen Eigenschaften der $(C—N)$-Bindungsveränderung in einem engen Kontakt mit den Eigenschaften der früher erlernten $(C—O)$-Bindungen stehen, sondern auch neue Beweise und neue Eigentümlichkeiten der Atombindungsveränderung feststellen.

## II. Experimenteller Teil.

Wenn wir eine Reaktion:

$$R.(x-y)+(z-u) = R.(x-z)+(y-u)\cdots+Q\,\text{Kal.}$$

für die homologe Reihe: $R.(x-y)$, $R_1(x-y)$, $R_2(x-y)$ untersuchen, wo $R<R_1<R_2\cdots<Rn$, und $(x-y)$ eine gesättigte (also unveränderliche) Atombindung ist, und wenn wir die Atombindungen $(x-y)$, $(z-u)$, $(x-z)$, $(y-u)$ mit algebraischen Symbolen $x$, $y$, $z$, $u$ bezeichnen, dann ist es leicht zu ersehen, dass der Ausdruck unserer Reaktion:

$$Q+x+y=z+u$$

nur eine veränderliche Grösse $z$ erhält. Somit werden in der homologen Reihe:

$$Q+x+y=z+u,$$
$$Q_1+x+y=z_1+u,$$
$$Q_2+x+y=z_2+u \text{ usw.}$$

die Bildungswärmezuwachse $\Delta z$ der $\Delta Q$-Grösse gleichen.

[1]) Wir nehmen hier den von Brühl angenommenen Ausdruck „Exaltation" für die in der aromatischen Reihe begegneten Erscheinung der Charakteristikvergrösserung an.

In einer Reihe unserer Untersuchungen haben wir folgende Reaktionsschemata thermochemisch erlernt[1]):

$$CO\begin{matrix}NH_2 & O=N-OH\\ + & \\ NH_2 & O=N-OH\end{matrix} = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O\cdots + Q_1 \text{ Kal.} \quad \text{(I)}$$

$$H-O-NH_2 + O = NOH = N_2O + 2H_2O\cdots + Q_2 \text{ Kal.} \quad \text{(II)}$$

$$\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix}\!\!>\!N-H + HONO = H_2O + \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>\!N-N=O\cdots + Q_3 \text{ Kal.} \quad \text{(III)}$$

$$R-NH_2 + ONOH = H_2O + R-N=NOH\cdots + Q_4 \text{ Kal.} \quad \text{(IV)}$$

$$HO.R.H + HONO = H_2O + HO.R.N=O\cdots + Q_5 \text{ Kal.} \quad \text{(V)}$$

$$(R_1)_2.N.R.H + HON=O = H_2O + (R_1)_2N.R.N=O\ldots Q_6 \text{ Kal.} \quad \text{(VI)}$$

Die Details unserer Arbeit sind in einer Reihe von Abhandlungen[2]) angeführt; — in vorliegender Abhandlung führen wir nur die Reaktionsschemata und die Tabellen der Versuche an.

1. Lösungswärme des Natriumnitrites in Wasser[3]).

Tabelle 6.

| g $NaNO_2$ | 1/Mol. $NaNO_2$ | $dT$ | $dQ$ | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 5·3419 | 1/12·92 | — 0·544 | — 276·4 | — 3·551 | |
| 5·0884 | 1/13·56 | — 0·517 | — 262·7 | — 3·562 | — 3·55 Kal. |
| 5·1115 | 1/13·50 | — 0·515 | — 261·7 | — 3·552 | |

2. Neutralisationswärme der salpetrigen Säure[3]) aus der Lösung $NaNO_2$ in verdünnter $HCl$:

$$x = K + (Q - q),$$

wo $K = 13{\cdot}70$ Kal. (Neutralisationskonstante), $Q$ die Lösungswärme $NaNO_2$ in Wasser, $q$ — Wärmeeffekt der Reaktion bedeuten.

Tabelle 7.

| g $NaNO_2$ | 1/Mol. $NaNO_2$ | $dT$ | $dq$ | $q$ Mol. | $x$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·3090 | 1/20·85 | — 0·013 | — 9·5 | — 134·7 | + 10·289 | + 10·25 Kal. |
| 5·9437 | 1/11·61 | — 0·008 | — 4·0 | — 47·5 | + 10·202 | |
| 7·3378 | 1/ 9·40 | — 0·020 | — 10·23 | — 96·16 | + 10·260 | |

[1]) Alle im Verlaufe dieser Abhandlung zitierten Daten sind im Journ. russ. phys. chem. Ges. **41** veröffentlicht worden, doch sind hier manche Korrekturen eingeführt, und einige arithmetische Fehler korrigiert.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 587, 920, 925, 933, 839 (1909).

[3]) „Thermochemie der salpetrigen Säure". Mitarbeiter Stud. Szczogolew. Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 590 (1909).

3. Harnstoff und salpetrige Säure[1]). (Bildungswärme der gelösten $HNO_2$) Reaktionsschema:

$$CON_2H_{4(l.)} + 2\,NaNO_{2(l.)} + 2\,HCl_{(l.)} = CO_{2(Gas)} + 2\,N_{2(Gas)} + 3\,H_2O_{(fl.)} + 2\,NaCl_{(l.)} \cdots + Q\ \text{Kal.}$$

Tabelle 8.

| 1/Mol. $NaNO_2$ | $\Delta T$ | $Q$ Mol. | $p$ für $CO_2(Gas)N_2(Gas)$ | $Q$-Mol. für $NaNO_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 1/108·6 | 1·750 | 90·23 | 3·41 | 86·82 Kal. | 86·31 Kal. |
| 1/134·3 | 1·414 | 90·19 | 4·22 | 85·97 „ | |
| 1/ 49·64 | 3·740 | 88·13 | 1·56 | 86·57 „ | |
| 1/ 34·79 | 5·200 | 85·89 | — | 85·89 „ | |

| | | |
|---|---|---|
| Verbrennungswärme $CO(NH_2)_2$ | 151·5 (B. P.) / 152·2 (St. K. La.) | 151·9 Kal. |
| Lösungswärme nach Berthelot | | − 3·6 „ |
| Neutralisationswärme ($HCl$) | | + 0·37 „ |
| Reaktionswärme ($NaNO_{2(l.)} + HCl_{(l.)}$) | | + 3·45 „ |

Somit ist die Bildungswärme der gelösten salpetrigen Säure:

$$2\,HNO_{2(l.)} = H_2O_{fl.)} + N_{2(Gas)} + {}^3/_2\,O_{2(Gas)} \cdots + 2 \cdot 5{\cdot}31\ \text{Kal.}$$

Nach Berthelot gefunden: 2 . 4·20 „

4. Hydroxylamin und salpetrige Säure[2]). (Verbrennungswärme $H_2NOH_{(l.)}$) Reaktionsschema:

$$H_2NOH\,.\,HCl_{(l.)} + NaNO_{2(l.)} + HCl_{(l.)} = 2\,H_2O_{(fl.)} + N_2O_{(Gas)} + NaCl_{(l.)} \cdots + Q\ \text{Kal.}$$

Tabelle 9.

| 1/Mol. $NaNO_2$ | $\Delta T$ | $p$ für $N_2O_{(Gas)}$ | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| 1/91·11 | 0·813 | 6·20 | 65·92 Kal. | 65·78 Kal. |
| 1/80·16 | 1·993 | 4·25 | 65·50 „ | |
| 1/95·18 | 1·736 | 6·20 | 65·94 „ | |

| | addieren | abziehen |
|---|---|---|
| ($H_2NOH_{(l.)} + HCl_{(l.)}$) | 9·2 (B.) | — |
| Bildungswärme $N_2O_{(Gas)}$ | 17·7 (Thom.) | — |
| Lösungswärme $H_2NOH\,.\,HCl$ | | 3·3 (B.) |
| ($NaNO_{2(l.)} + HCl_{(l.)}$) | | 3·45 |
| Bildungswärme $HNO_{2(l.)}$ | | 5·31 |
| | 26·9 | 12·06 |

Verbrennungswärme $H_2NOH_{(l.)}$ = (65·78 + 26·9 − 12·06) = 80·6 Kal. ($p$ = konst.)
Nach Thomsen 78·2 „
Nach Berthelot 79·7 „

[1]) „Thermochemie der salpetrigen Säure". Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 608.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 611.

5. Dimethylanilin und salpetrige Säure[1]). (Nitrosodimethylanilin) Reaktionsschema:

$$(CH_3)_2NC_6H_5HCl_{(l.)} + NaNO_{2(fest)} + HCl_{(l.)} = NaCl_{(l.)} + H_2O_{(fl.)} + NO \cdot C_6H_4N(CH_3)_{2(l.)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 10.

| g $C_6H_5N(CH_3)_2$ | 1/Mol. $NaNO_2$ | $\Delta T$ | $K$ Kal. | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 1/30·62 | 1·275 | 475·9 | 18·58 | |
| 6 | 1/45·09 | 0·883 | 475·9 | 18·95 | |
| 6 | 1/44·64 | 0·870 | 475·9 | 18·48 | 18·60 Kal. |
| 6 | 1/54·41 | 0·721 | 475·9 | 18·67 | |
| 6 | 1/26·39 | 1·463 | 475·9 | 18·33 | |

Lösungswärme des Dimethylanilins in $HCl$ 6·8 Kal.
„ „ Nitrosodimethylanilins „ „ 0·0 „

$$C_6H_5N(CH_3)_{2(fl.)} + HNO_{2(l.)} = H_2O_{(fl.)} + NOC_6H_4N(CH_3)_{2(fs.)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

$$Q = 18{\cdot}60 + 6{\cdot}8 + 0{\cdot}1 = 25.5 \text{ Kal.}$$

Verbrennungswärme des Nitrosodimethylanilins.

Tabelle 11.

Nitrosodimethylanilinbase.

| g | $K$ Kal. | $\Delta T$ | $p$ | $Q$ g | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·7556 | 2383 | 2·423 | 120·4 | 7479 | 1121·9 | |
| 0·8588 | 2383 | 2·747 | 123·0 | 7477 | 1121·6 | |
| 0·2669 | 2383 | 0·888 | 116·0 | 7493 | 1123·9 | 1123·5 ($v$ = konst.) |
| 0·2669 | 2383 | 0·873 | 74·7 | 7493·4 | 1124·0 | 1124·1 ($p$ = konst.) |
| 0·5520 | 2398 | 1·782 | 130·5 | 7504·9 | 1125·7 | |

Tabelle 12.

Nitrosodimethylanilinsalz ($HCl$).

| g $C_6H_4N(CH_3)_2NOHCl$ | $K$ | $\Delta T$ | $p$ | $Q$ g | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·6081 | 2383 | 1·583 | 108·0 | 6024 | 1120·5 | 1120·2 ($v$ = konst.) |
| 0·5818 | 2383 | 1·514 | 104·0 | 6021 | 1119·9 | 1120·8 ($p$ = konst.) |

6. Resorcin und salpetrige Säure. (Dinitrosoresorcin)[2]). Überschuss des Resorcins:

Tabelle 13.

| g $C_6H_4(OH)_2$ | 1/Mol. $NaNO_2$ | $K$ | $\Delta T$ | $Q$ Mol. für $NaNO_2$ | $Q$ Mol für $2NaNO_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 1/21·694 | 476·9 | 2·303 | 23·777 | 47·55 | |
| 6 | 1/33·74 | 475·9 | 1·498 | 24·055 | 48·11 | 47·88 |
| 6 | 1/22·845 | 475·9 | 2·206 | 23·984 | 47·97 | |

[1]) Mitarbeiter Stud. Ossmulski. Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 598.
[2]) Mitarbeiter St. Skrzyszewski, loc. cit.

Also:

$$C_6H_4(OH)_{2(l.)} + 2\,NaNO_{2(fs.)} + H_2SO_{4(l.)} = Na_2SO_{4(l.)} + 2\,H_2O_{(fl.)} + (NO)_2 . (OH)_2 . C_6H_{2(fs.)} + 47{\cdot}88\ \text{Kal.}$$

Überschuss der salpetrigen Säure:

$$C_6H_4(OH)_{2(l.)} + 2\,NaNO_{2(l.)} + 2\,CH_3COOH = C_6H_2(OH)_2(NO)_{2(fs.)} + 2\,NaC_2H_3O_{2(l.)} + 2\,H_2O_{(fl.)} \cdots + Q\ \text{Kal.}$$

Tabelle 14.

| 1/Mol. $C_6H_4(OH)_2$ | Überschuss d. $NaNO_2$ in 1/Mol. | $K$ Kal. | $\Delta T$ | $\Delta\Theta$ | $\Theta$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/22·4 | 1·01 | 512·3 | 4·901 | 2437·8 | 54·606 | 54·34 Kal. |
| 1/44 | 7·75 | 502·1 | 2·529 | 1226·6 | 53·970 | |
| 1/44 | 10·78 | 500·6 | 2·539 | 1237·2 | 54·438 | |

$Q = 54{\cdot}34$ oder für das erste Schema überrechnet:

$$Q = 48{\cdot}04\ \text{Kal.},$$

früher gefunden: $Q = 47{\cdot}88$ Kal. Mittel: $Q = 47{\cdot}96$ Kal. Oder für festen Resorcin: $Q = 47{\cdot}96 - 3{\cdot}8 = 44{\cdot}16$ Kal.

Tabelle 15.

Verbrennungswärme des Dinitrosoresorcins.

| g $C_6H_2(OH)_2(NO)_2$ | $\Delta T$ | $Q$ g | Mittel |
|---|---|---|---|
| 0·6880 | 1·067 | 3476·0 | 3473·0 Kal. |
| 0·7219 | 1·112 | 3460·9 | |
| 0·6404 | 0·998 | 3482·2 | |

$Q$-Mol. = 646·0 Kal. ($v$ = konst.)
644·8 „ ($p$ = „ )

7. Dimethylnitrosamin[1]).

Tabelle 16.

Verbrennungswärme.

| g $(CH_3)_2NNO$ | $K$ | $\Delta T$ | $P$ | $A$ g | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·4028 | 2378·1 | 3·215 | 136·2 | 5353·8 | 5328·9 Kal. |
| 1·0782 | 2378·1 | 2·464 | 134·5 | 5311·0 | |
| 1·2980 | 2378·1 | 2·982 | 153·6 | 5322·0 | |

$A_{mol}$ = 394·3 Kal. ($v$ = konst.)
394·3 „ ($p$ = „ )

$P = 13{\cdot}56$ Kal.

$A$ Mol.$_{(Gas)} = 407{\cdot}86$ Kal.

8. Äthylanilin und salpetrige Säure. (Äthylphenylnitrosamin). Überschuss des Amins[2]):

[1]) „Thermochemie der Nitrosoverbindungen". Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 933 bis 950.

[2]) Mitarbeiter St. Szczogolew. „Thermochemie der salpetrigen Säure". Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 602.

$$C_6H_5NHC_2H_{5(l.)} + CH_3COOH_{(fl.)} + NaNO_{2(fs.)} = C_6H_5NNOC_2H_{5(l.)} + H_2O_{(l.)} + C_2H_3O_2Na_{(l.)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 17.

| g $C_8H_{11}N$ | $NaNO_2$ g | $NaNO_2$ 1/Mol. | $K$ | $\Delta T$ | $\Delta Q$ | $Q$ Mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 3·2049 | 1/21·53 | 264·8 | 2·047 | 542·1 | 11·670 | 11·66 Kal. |
| 12 | 2·3378 | 1/29·52 | 263·8 | 1·536 | 405·2 | 11·961 | |
| 12 | 2·5887 | 1/26·27 | 236·8 | 1·668 | 440·0 | 11·568 | |
| 12 | 1·6695 | 1/41·33 | 263·8 | 1·046 | 275·9 | 11·404 | |

Lösungswärme $C_6H_5NHC_2H_5$ und $C_6H_5NNOC_2H_5$ in $CH_3COOH$.

Tabelle 18.

| g $C_8H_{11}N$ | $K$ | $T_0$ | $T_n$ | $\Delta T$ | $Q$ Mol. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·7202 | 126·75 | 18·112 | 18·850 | 0·738 | + 6·58 | $Q$ Mol. = + 6·57 Kal. |
| 1·7665 | 127·28 | 18·747 | 19·505 | 0·758 | + 6·62 | |
| 2·8962 | 128·57 | 18·356 | 20·441 | 1·085 | + 6·50 | |
| g $C_8H_{10}N_2O$ | | | | | | |
| 0·7800 | 125·53 | 18·572 | 18·559 | − 0·014 | − 0·338 | $Q$ Mol. = − 0·38 Kal. |
| 1·2286 | 126·14 | 18·526 | 18·501 | − 0·025 | − 0·385 | |
| 1·6531 | 126·97 | 18·486 | 18·449 | − 0·037 | − 0·426 | |

Überschuss des $HNO_2$[1]):

$$C_6H_5NHC_2H_{5(fl.)} + HNO_{2(l.)} = C_6H_5 . NNO . C_2H_{5(l.)} + H_2O_{(l.)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 19.

| g $C_8H_{11}N$ | $K$ | $T_0$ | $T_n$ | $\Delta T$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·5562 | 227·8 | 22·417 | 22·987 | 0·370 | 18·34 | 18·59 Kal. |
| 0·5996 | 233·4 | 22·902 | 23·299 | 0·397 | 18·70 | |
| 0·8350 | 228·5 | 23·286 | 23·851 | 0·565 | 18·74 | |

Also korrigiert und zusammengestellt für das Schema:

$$C_6H_5NHC_2H_{5(fl)} + HNO_{2(l)} = C_6H_5NNOC_2H_{5(fl)} + H_2O_{(l)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

In dem ersten Falle: $Q = 11·66 + 6·57 + 0·1 + 0·38 = 18·71$ Kal.

In dem zweiten Falle: $Q = 18·59 + 0·38 = 18·97$ Kal.

Mittel: $Q = 18·84$ Kal.

Verbrennungswärme des Äthylphenylnitrosamins:

Tabelle 20.

| g $C_8H_{10}N_2O$ | $K$ | $P$ | $\Delta T$ | $A$ g | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·1436 | 2370·0 | 136·7 | 3·658 | 7460·5 | 7452·7 Kal. |
| 1·0394 | 2370·0 | 151·5 | 3·316 | 7445·0 | |

$$A_{mol} = \begin{cases} 1117·9 \text{ Kal.} & (v = \text{konst.}) \\ 1118·5 \text{ Kal.} & (p = \text{konst.}) \end{cases}$$

$$P = 18·8 \text{ Kal.}$$

$$A_{mol(gas)} = 1137·3 \text{ Kal.} \quad (p = \text{konst.})$$

[1]) Siehe die erste Note auf voriger Seite.

9. Diphenylamin und salpetrige Säure[1]). (Diphenylnitrosamin.) Überschuss des Amins:

$$(C_6H_5)_2NH_{(l)} + CH_3COOH_{(fl)} + NaNO_{2(fs)} = (C_6H_5)_2NNO_{(l)} + H_2O_{(l)} + C_2H_3O_2Na_{(l)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 21.

| g $C_{12}H_{11}N$ | g $NaNO_2$ | 1/mol | $K$ Kal. | $\Delta T$ | $\Delta Q_x$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 1·0679 | 1/64·61 | 263·4 | 0·777 | 204·7 | 13·223 | 13·45 Kal. |
| 7 | 2·0219 | 1/34·13 | 261·4 | 1·500 | 329·1 | 13·382 | |
| 12 | 2·7644 | 1/24·96 | 266·9 | 2·046 | 546·1 | 13·600 | |
| 12 | 4·1096 | 1/16·79 | 164·9 | 3·060 | 810·6 | 13·609 | |

Lösungswärme des Diphenylamins und des Diphenylnitrosamins in $CH_3COOH$.

Tabelle 22.

| g $(C_6H_5)_2NH$ | $K$ | $T_0$ | $T_n$ | $\Delta T$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·4502 | 126·27 | 17·581 | 17·349 | — 0·232 | — 3·41 Kal. | — 3·73 Kal. |
| 0·8418 | 126·69 | 17·432 | 17·282 | — 0·150 | — 3·82 „ | |
| 1·1772 | 127·28 | 17·346 | 17·130 | — 0·216 | — 3·95 „ | |
| g $(C_6H_5)_2NNO$ | | | | | | |
| 0·3415 | 125·71 | 17·791 | 17·721 | — 0·075 | — 5·38 Kal. | — 5·20 Kal. |
| 0·8051 | 126·11 | 17·882 | 17·720 | — 0·162 | — 5·02 „ | |

Also für das Schema:

$$(C_6H_5)_2NH_{(fs)} + HNO_{2(l)} = H_2O_{(fl)} + (C_6H_5)_2NNO_{(fs)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$
$$Q = 15{\cdot}02 \text{ Kal.}$$

10. $\beta\beta$. Dinaphtylamin und salpetrige Säure[2]). (Dinaphtylnitrosamin.)

Schema: $(C_{10}H_7)_2NH_{(l)} + NaNO_{2(fs)} + CH_3COOH_{(fl)} = NaC_2H_3O_{2(l)} + H_2O_{(l)} + (C_{10}H_7)NNO_{(l)} \cdots + Q$ Kal.

Tabelle 23.

| g $NaNO_2$ | $K$ | $\Delta T$ | $Q$ mol | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| 0·2939 | 263·7 | + 0·234 | 14·38 | 14·62 Kal. |
| 0·4450 | 263·7 | 0·366 | 14·96 | |
| 0·2897 | 263·7 | 0·232 | 14·57 | |

Wenn der Unterschied der Lösungswärme $(C_{10}H_7)_2NH$ und $(C_{10}H_7)_2NNO$ in $CH_3COOH$ dem Unterschiede des Diphenyls und Diphenylnitrosamins gleicht, dann ist:

$$(C_{10}H_7)_2NH_{(fs)} + HNO_{2(l)} = H_2O_{(fl)} + (C_{10}H_7)_2NNO_{(fs)} \cdots + Q \text{ Kal.,}$$

wo: $Q = 16{\cdot}19$ Kal.

[1]) Therm. der Nitrosoverbindungen, loc. cit.

[2]) Journ. russ. phys. Chem. Ges. **41**, 942.

11. Diphenylmetaphenylendiamin und salpetrige Säure[1]). Mononitroso- und Dinitrosodiphenylmetaphenylendiamin.)

Überschuss des Amins $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$.

Tabelle 24.

| g $NaNO_2$ | $K$ | $T_0$ | $T_n$ | $\Delta T$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·4747 | 251·6 | 15·508 | 16·966 | 0·458 | 16·71 | 16·74 Kal. |
| 0·5358 | 252·0 | 16·147 | 16·659 | 0·512 | 16·62 | |
| 0·3785 | 256·2 | 16·545 | 16·898 | 0·353 | 16·88 | |

$Q = 16{\cdot}74$ Kal. für Mononitrosodiphenylmetaphenylendiamin.

Überschuss der salpetrigen Säure:

$$C_6H_4(NHC_6H_5)_{2(l)} + 2\,HNO_{2(l)} = C_6H_4(NNOC_6H_5)_{2(l)} + 2\,H_2O_{(l)} \cdot \cdot \cdot \cdot + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 25.

| g $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ | $K$ | $T_0$ | $T_n$ | $\Delta T$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·3387 | 267·5 | 22·136 | 22·326 | 0·190 | 39·01 | 39·13 = 2.19·46 Kal. |
| 0·2722 | 316·2 | 22·350 | 22·480 | 0·130 | 39·26 | |

12. Anilin und salpetrige Säure[2]). (Lösung des Diazobenzols.)

Reaktionsschema:

$$C_6H_5NH_{2(l)} + n\,CH_3COOH_{(l)} + NaNO_{2(l)} = CH_3COONa_{(l)} + H_2O_{(fl)} + C_6H_5NNOH_{(l)} + (n-1)\,CH_3COOH_{(l)} \cdot \cdot \cdot \cdot + Q \text{ Kal.}$$

Tabelle 26.

| 1/mol $C_6H_5NH_2$ | 1/mol. $NaNO_2$ | g $CH_3COOH$ | $K$ Kal. | $\Delta T$ | $\Delta Q$ | $P$ | $\Delta Q_x$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/40 | 78/850 | 260 | 409·6 | 2·849 | 1164 | −454 | 710 | 28·40 | 28·52 Kal. |
| 1/40 | 59/850 | 260 | 409·2 | 2·610 | 1068 | −363 | 705·6 | 28·22 | |
| 1/40 | 39/850 | 260 | 410 | 2·357 | 963 | −248 | 715 | 28·60 | |
| 1/20 | 78/850 | 310 | 388·8 | 4·517 | 1753 | −310 | 1443 | 28·86 | |

13. Orthotoluidin und salpetrige Säure. (Lösung des Diazo-orthotoluols.)

Reaktionsschema wie oben (12).

Tabelle 27.

| 1/mol. $C_6H_4CH_3NH_2$ | 1/mol. $NaNO_2$ | g $CH_3COOH$ | $K$ Kal. | $\Delta T$ | $\Delta Q$ | $P$ | $\Delta Q_x$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/40 | 78/850 | 260 | 409·6 | 3·226 | 1322·7 | −454 | 742 | 29·680 | 30·37 Kal. |
| 1/40 | 59/850 | 260 | 409·6 | 2·988 | 1225 | −453 | 772 | 30·880 | |
| 1/40 | 59/850 | 260 | 409·6 | 2·968 | 1216·8 | −453 | 763 | 30·552 | |

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 942.

[2]) Mitarbeiter Stud. Giergez, „Thermochemie der salpetrigen Säure". Journ. russ. phys. Chem. Ges. **41**, 607.

14. $\alpha$-Naphthylamin und salpetrige Säure. (Lösung des Diazonaphthalins.)

Reaktionsschema wie oben (12).

Tabelle 28.

| 1/mol. $C_{10}H_7NH_2$ | 1/mol. $NaNO_2$ | g $CH_3COOH$ | $K$ | $\Delta T$ | $\Delta Q$ | $P$ | $\Delta Q_x$ | $Q$ mol. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/40 | 78/85 | 260 | 409·6 | 2·959 | 1213 | —454 | 759 | 30·36 | |
| 1/40 | 39/85 | 260 | 410·0 | 2·478 | 1016 | —248 | 768 | 30·72 | 30·84 Kal. |
| 1/20 | 78/85 | 310 | 388·8 | 4·843 | 1883 | —310 | 1573 | 31·44 | |

Also die Reaktionswärme für das Schema:

$$A\text{mol}_{(l)} + HNO_{2(l)} = H_2O_{(fl)} + \text{Diazokörper}_{(l)} \cdots + Q \text{ Kal.}$$

| | |
|---|---|
| Anilin | $Q = 25{\cdot}52$ Kal. |
| Orthotoluidin | $Q = 27{\cdot}37$ „ |
| $\alpha$-Naphthylamin | $Q = 27{\cdot}85$ „ |

15. Verbrennungswärme des Nitromethans[1]).

Tabelle 29.

| g $CN_2NO_2$ | $K$ | $P$ | $\Delta T$ | $A$ g | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·5492 | 2378·1 | 260·7 | 1·934 | 2800·6 Kal. | 2786·1 Kal. |
| 1·3158 | 2378·1 | 119·8 | 1·574 | 2754·0 „ | |
| 0·8564 | 2378·1 | 138·1 | 1·068 | 2803·0 „ | |

$$A\text{mol} = \begin{cases} 169{\cdot}95 \text{ Kal. } (v = \text{konst.}) \\ 169{\cdot}5 \text{ Kal. } (p = \text{konst.}) \end{cases}$$

$$P = 9{\cdot}20 \text{ Kal.}$$

$$A_{gas} = 178{\cdot}7 \text{ Kal. } (p = \text{konst.})$$

16. Verbrennungswärme des Nitropropans ($n$).

Tabelle 30.

| g $C_3H_7NO_2$ | $K$ | $P$ | $\Delta T$ | $A$ g | Mittel | $A$ mol. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·1961 | 2378·1 | 139·0 | 2·705° | 5363·0 | 5368·9 Kal. | 477·8 Kal. |
| 0·8803 | 2378·1 | 113·8 | 2·046° | 5374·8 | | |

$$A\text{mol} = \begin{cases} 477{\cdot}8 \text{ Kal. } (v = \text{konst.}) \\ 478{\cdot}0 \text{ Kal. } (p = \text{konst.}) \end{cases}$$

$$P = 11{\cdot}40 \text{ Kal.}$$

$$A\text{mol}_{(gas)} = 489{\cdot}4 \text{ Kal. } (p = \text{konst.})$$

**Thermochemische Charakteristiken der $(N-O)$- und $(N=O)$-Atombindungen.**

Oben haben wir schon erwiesen, dass die Verbrennung des Hydroxylamins mit einem Wärmeeffekt von 80·6 Kal. nach unsern Daten, und 79·7 Kal. nach Berthelot verbunden ist, d. h.:

[1]) „Thermochemische Untersuchungen der Nitroverbindungen." Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 920.

$2\,H_2NOH_{(l)} + {}^1/_2\,O_{2\,gas} = 3\,H_2O_{(fl)} + N_{2\,gas}$ . . . . 2.80·1 Kal.

Wenn wir die Spaltungswärme der Atombindungen mit Symbolen bezeichnen:

$(N{-}H) = a$; $(N{-}O) = \mu_0$; $(O{-}H) = u$; $(O{-}O) = w$; $(N{\equiv}N) = 3n$;

somit: $2A + 4a + 2\mu_0 + 2u + w - 3n - 6u = 0$,

d. h.: $2[a - u + {}^1/_2\,(w - n)] + \mu_0 - {}^1/_2\,(w + n) + A = 0$,

wo: $[a - u + {}^1/_2\,(w - n)] = 30{\cdot}3$ Kal. und $A = 80{\cdot}1$ Kal.,

d. h.: $\mu_0 - {}^1/_2\,(w + n) = -19{\cdot}5$ Kal. für gelöstes Hydroxylamin.

Gehen wir zu der salpetrigen Säure $O{=}NOH$ über, so müssen wir erwarten, dass die Vertretung der zwei Wasserstoffatome $H_2NOH$ durch Sauerstoff eine Vergrösserung der Bildungswärme der $(N{-}O)$ Atomverbindung hervorrufen muss. In der Tat haben wir oben gefunden:

$$2\,HONO_{(l)} = H_2O + N_2 + {}^3/_2\,O_2 \ldots . \quad 2.5{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Bezeichnen wir die Atombindungen $(N{=}O)$ und $(N{-}O)$ mit $2\mu$ und $\mu_0$, dann erhalten wir:

$$\mu_0 - {}^1/_2\,(w + n) + 2\mu - w - n = -5{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Die Charakteristik $(2\mu - w - n)$ der $(N{=}O)$ Atombindung kann aus der Verbrennungswärme der Nitrosoverbindungen annähernd aufgestellt werden. In der Tat schreiben wir die Verbrennungsgleichungen:

für Nitrosophenol: $9\,(y + w - 2z) + 4\,(x + w - z - u) + (z_a - z) + (u_1 - u) + [\beta - z + {}^1/_2\,(w - n)] + (2\mu - w - n) + 715{\cdot}5 = 0$;

„ Phenol: $9\,(y + w - 2z) + 5\,(x + w - z - u) + (z_a - z) + (u_1 - u) + [\beta - z + {}^1/_2\,(w - n)] + 732{\cdot}5 = 0$;

„ Nitrosodimethylamin: $9(y + w - 2z) + 10\,(x + w - z - u) + 4[\beta - z + {}^1/_2\,(w - n)] + (2\mu - w - n) + 1124{\cdot}1 = 0$;

„ Dimethylanilin: $9(y + w - 2z) + 11\,(x + w - z - u) + 3\,[\beta - z + {}^1/_2\,(w - n)] + 1141{\cdot}0 = 0$;

„ Dinitrosoresorcin: $9(y + w - 2z) + 2(x + w - z - u) + 2[\beta - z + {}^1/_2\,(w - n)] + 2(z_a - z) + 2(u_1 - u) + 2(2\mu - w - n) + 644{\cdot}8 = 0$;

„ Resorcin: $9(y + w - 2z) + 4(x + w - z - u) + 2\,(z_a - z) + 2\,(u_1 - u) + 683{\cdot}4 = 0$.

Somit:

$$(2\mu - w - n) = A_2 - A_1 + (x + w - z - u) - [\beta - z + {}^1/_2(w - n)],$$

wo $A_2$ die Verbrennungswärme des Amins oder des Phenols, $A_1$ Verbrennungswärme des Nitrosoproduktes bedeuten, und:

$$(x + w - z - u) = -52{\cdot}9 \text{ Kal.}$$
$$[\beta - z + {}^1/_2(w - n)] = -32{\cdot}0 \text{ Kal.}$$

(annähernd für aromatische Amine).

Somit: $(2\mu - w - n) = -3{\cdot}9$ Kal. Nitrosophenol
$(2\mu - w - n) = -4{\cdot}0$ „ Nitrosodimethylanilin,
$(2\mu - w - n) = -1{\cdot}6$ „ Dinitrosoresorcin.

Unten werden wir den annähernden Wert $2\mu - w - n = -3{\cdot}0$ Kal. annehmen.

Ziehen wir den letztern Ausdruck von der Gleichung:

$$[\mu_0 - {}^1/_2(w + n)] + (2\mu - w - n) = -5{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

ab, so erhalten wir:

$$[\mu_0 - {}^1/_2(w + n)] = -2{\cdot}3 \text{ Kal. für gelösten } O{=}NOH;$$

oben haben wir gefunden:

$$[\mu_0 - {}^1/_2(w + n)] = -19{\cdot}5 \text{ Kal. für gelösten } H_2{=}NOH.$$

Das heisst, dass eine Vertretung der zwei Wasserstoffatome in $H_2NOH$ durch Sauerstoff, ungeachtet dessen, dass die Daten nicht unmittelbar für den gasförmigen Zustand und nicht mit völliger Sicherheit bestimmt sind, eine merkliche Vergrösserung der Bildungswärme der $(N{-}O)$-Atombindung hervorruft.

Dass die bestimmten Grössen $[\mu_0 - {}^1/_2(w + n)]$ und $(2\mu - w - n)$ nicht weit von den wirklichen Werten abstehen, kann auch aus den Verbrennungsgleichungen einiger von Thomsen untersuchten Nitrite bestätigt werden.

Schreiben wir die Verbrennungsgleichungen für $C_2H_5ONO$ und $C_4H_9ONO$:

$$(y + w - 2z) + 5(x + w - z - u) + (z_e - z) + [\mu_0 - {}^1/_2(w + n)] + (2\mu - w - n) + 334{\cdot}2 = 0;$$

$$3(y + w - 2z) + 9(x + w - z - u) + (z_e - z) + [\mu_0 - {}^1/_2(w + n)] + (2\mu - w - n) + 649{\cdot}4 = 0,$$

und unterstellen die Bedeutungen:

$y + w - 2z = -52{\cdot}6$ Kal.
$x + w - z - u = -52{\cdot}9$ Kal.
$(z_e - z)$[1]) $= -14{\cdot}4$ „ (in dem ersten Falle) und $-13{\cdot}7$ Kal. (in dem zweiten),

so erhalten wir:

$HONO$: $\mu_0 - {}^1/_2(w+n) + (2\mu - w - n) = -5{\cdot}3$ Kal. (gelöst. Zust.)
$C_2H_5ONO$: $\mu_0 - {}^1/_2(w+n) + (2\mu - w - n) = -2{\cdot}8$ „ (gasförmig)
$C_4H_9ONO$: $\mu_0 - {}^1/_2(w+n) + (2\mu - w - n) = -1{\cdot}9$ „ „

Diese Zusammenstellung macht es klar, dass die bestimmten Ausdrücke der Charakteristiken $\mu_0 - {}^1/_2(w+n)$ und $(2\mu - w - n)$ für $HONO_{(gelöst)}$ und gasförmige Nitrite nicht weit voneinander stehen. Auch hier ist zu bemerken, dass die Vertretung des Wasserstoffatoms durch das Radikal die Bildungswärme der $(O{-}N{=}O)$-Gruppierung merklich vergrössert.

Da wir unten nur die Charakteristiken der $(N{-}O)$- und $(N{=}O)$-Bindungen für gelöste $HNO_2$ benutzen werden, so werden die bestimmten Grössen:

$$\mu_0 - {}^1/_2(w+n) = -2{\cdot}3 \text{ Kal.}$$
$$2\mu - w - n = -3{\cdot}0 \text{ „}$$

nicht weit von der Wirklichkeit abstehen.

### Nitrosoverbindungen und Oxime.

Da wir die Charakteristiken der $(C{-}N)$-, $(C{-}H)$- und $(O{-}N)$-Bindungen schon erlernt haben, können wir jetzt die Reaktionswärme der tertiären aromatischen Amine und Phenole mit salpetriger Säure theoretisch berechnen. In der Tat haben wir ein Reaktionsschema:

$$R.C{-}H + HON{=}O = H_2O + R.C{-}N{=}O \cdot\cdot\cdot\cdot + Q \text{ Kal.},$$

so können wir das letztere so ausdrücken:

$$Q + x + \mu_0 = u + \beta.$$

Da:
$$\mu_0 - {}^1/_2(w+n) = -2{\cdot}3 \text{ Kal.}$$
$$x + w - z - u = -52{\cdot}9 \text{ „}$$
$$\beta - z + {}^1/_2(w-n) = -32{\cdot}0 \text{ „}$$

Somit: $Q = 52{\cdot}9 + 2{\cdot}3 - 32{\cdot}0 = 23{\cdot}2$ Kal.

Wir haben gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| Dimethylanilin + $HONO$ | 25·5 | berechnet 23·2 Kal. |
| Resorcin + $HONO$ | 22·2 | |

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 527, Tabelle 7 (1909).

Interessanter ist die Reaktion der Ketone mit Hydroxylamin. Wir können auch in diesem Falle die Reaktionswärme des Schemas:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2NOH = H_2O + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH + \ldots + Q \text{ Kal.}$$

ohne Schwierigkeit theoretisch berechnen.

$$\text{Also: } (C{=}O) + (H_2{=}N) = (HOH) + (C{=}N) \ldots + Q \text{ Kal.}$$

$$2z_1 + 2\alpha + Q = 2u + 2\beta,$$

wo $2z_1 = (C{=}O)$ ist.

Oben haben wir schon erwiesen, dass:

$[\beta - z + {}^1/_2(w+n)] = B$ (wo $B$ von $-38{\cdot}5$ bis $-27{\cdot}0$ Kal. verändert)

$[\alpha - u + {}^1/_2(w+n)] = -30{\cdot}3$ Kal.

$z' = (z - D)$, wo $D$ eine veränderliche Grösse ist und als Sättigungsgrad der ungesättigten Carbonylbindung $(C{=}O)$ auftritt.

Somit: $$Q = 60{\cdot}6 + 2D - 2B.$$

Wenn wir die Daten der Tabellen 13[1]) und 2 (dieser Abhandlung) in Erinnerung bringen, dann erhalten wir folgende Bedeutungen für $D$ und $B$:

| Formel der Aldehyde oder Ketone | $D = (z - z_1)$ | Formel der Oxime | $B = \beta - z + {}^1/_2(w-n)$ |
|---|---|---|---|
| $\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$ | 8·5 Kal. | $\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$ | −33·0 Kal. |
| $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$ | 6·8 „ | $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$ | −32·0 „ |
| $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$ | 7·5 „ | $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$ | −31·5 „ |
| $\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$[2]) | 7·65 „ | $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$ | −32·0 „ |
| $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$[2]) | 6·85 „ | $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$ | −32·0 „ |

Daraus folgt:

| Reaktionswärme | berechnet | experimentell gefunden[3]) |
|---|---|---|
| $\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = O + H_2NOH$ | 11·60 | 12·80 |
| $(CH_3)_2CO + H_2NOH$ | 10·20 | 12·60 |
| $(CH_3)(C_2H_5)CO + H_2NOH$ | 12·60 | 12·20 |
| $\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2NOH$ | 11·90 | 11·40 |
| $(C_6H_5)_2CO + H_2NOH$ | 9·20 | 11·60 |

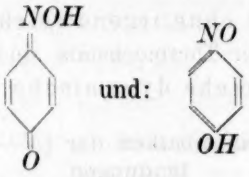
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 539 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 85, Tabelle 7 (1909).

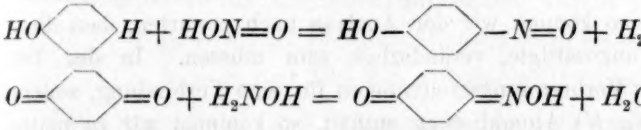
[3]) Landrieu, Compt. rend. **140**, 867.

Also, ungeachtet dessen, dass nur die *D*-Grössen unmittelbar durch Versuch bestimmt waren, und dass die $B = \beta - z + {}^1/_2(w-n)$-Grösse für Ketoxime aus den Tabellen der Amine interpoliert war, ist die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Daten befriedigend

Da die Reaktionswärme des Phenols mit der salpetrigen Säure und der Ketone mit Hydroxylamin thermochemisch erlernt sind, so kann jetzt die interessante Frage über die Struktur der Nitrosophenole und Chinonoxime untersucht werden. In der Tat sind die zwei Strukturformeln:




aus zwei Reaktionsschemata ausgeführt:




Schreiben wir die Verbrennungsgleichungen für Nitrosophenol und Chinonoxim:

$$9(y+w-2z)+4(x+w-z-u)+(z_a-z)+(u_1-u)$$
$$+[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)]+(2\mu-w-n)+A=0$$
$$8(y+w-2z)+4(x+w-z-u)+(u_1-u)+2(z_1-z)$$
$$+2[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)]+[(\mu_0-{}^1/_2(w+n)]+A_1=0$$

Ziehen wir die zweite Gleichung von der ersten ab, so erhalten wir:

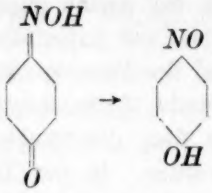
$$(y+w-2z)+(z_a-z)+(2\mu-w-u)-2(z_1-z)$$
$$-[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)]-[(\mu_0-{}^1/_2(w+n)]+A-A_1=0.$$

Oben haben wir schon alle diese Funktionen erlernt:

$$\left.\begin{array}{l}(y+w-2z)=-52{\cdot}6\text{ Kal.}^1)\\(z_a-z)=-16{\cdot}7\text{ Kal.}^2)\\(2\mu-w-n)=-3{\cdot}0\text{ Kal.}^3)\\2(z_1-z)=-20{\cdot}00\text{ Kal.}^4)\\[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)]=-32{\cdot}0\text{ Kal.}^5)\\[(\mu_0-{}^1/_2(w-n)]=-19{\cdot}5\text{ Kal.}^6)\end{array}\right\}\quad\text{Also: } A-A_1=0{\cdot}8\text{ Kal.}\quad A\sim A_1$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 517 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 82 (1909).
[3]) Diese Abhandlung,
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 86 (1909).
[5]) Diese Abhandlung. [6]) Diese Abhandlung.

Die beiden Reaktionen: Phenol + $HONO$ und Chinon + $H_2NOH$ führen zu einem Körper $C_6H_5O_2N$, und der Übergang:




und umgekehrt verläuft ohne irgendwelchen Wärmeeffekt; d. h von dem Standpunkte der Thermochemie sind die beiden Formeln annehmbar, da sie gleiche dynamische Werte besitzen.

**Thermochemische Charakteristiken der ($N$—$N$)- und ($N$=$N$)-Atombindungen.**

Gehen wir zu der Untersuchung der ($N$—$N$)- und ($N$=$N$)-Atombindungen über, so können wir der Analyse nach erwarten, dass diese Bindungen, als ungesättigte, veränderlich sein müssen. In der Tat, schreiben wir die Verbrennungsgleichungen für eine Verbindung, welche ($N$—$N$) oder ($N$=$N$) Atombindung enthält, so kommen wir zu neuen Funktionen $(n - n_1)$ und $(n - n_2)$[1]), welche uns zeigen, um wie viele Kalorien das Drittel der Bildungswärme des Stickstoffmoleküls grösser ist, als die Bildungswärme der verbrauchten ($N$—$N$)- oder $^1/_2$($N$=$N$)-Atombindungen. Diese Funktionen von $(n - n_1)$ und $(n - n_2)$ treten als thermochemische Charakteristiken, also als Sättigungsgrade der ungesättigten Atombindungen ($N$—$N$) und ($N$=$N$) auf.

Diese Bemerkungen machen es klar, dass wir in der Reihe der untersuchten Körper einer vollständigen Analogie der ($C$—$O$)-, ($C$=$O$)-, ($C$=$C$)-, ($C$≡$C$)-Atombindungen begegnen.

Die Bedeutung der $(n - n_1)$- und $n - n_2$)-Funktionen kann leicht auf verschiedene Weise aus experimentellen Daten bestimmt werden. Schreiben wir das Verbrennungsschema des Dimethylnitrosamins oder des Äthylphenylnitrosamins:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle N - N = O + 3\,O_2 = N_2 + 3H_2O + 2CO_2 \cdots A \text{ Kal.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle N - N = O + 10\,O_2 = N_2 + 8CO_2 + 5H_2O \cdots A \text{ Kal.}$$

So erhalten wir:

[1]) Die Bildungswärme der ($N$—$N$)- und ($N$=$N$)-Atombindungen bezeichnen wir mit $n_1$ und $n_2$.

$$6(x+w-z-u)+2[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)] + (2\mu-w-n)+(n_1-n)+A=0$$

$$10(x+w-z-u)+10(y+w-2z) + 2[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)]+(2\mu-w-n)+(n_1-n)+A_1=0,$$

wo: $A_{gas} = 407{\cdot}86$ Kal.

$A_{1gas} = 1137{\cdot}3$ Kal.

$(x+w-z-u) = -52{\cdot}9$ Kal.

$(y+w-2z) = -52{\cdot}6$ Kal.

$(2\mu-w-n) = -3{\cdot}0$ Kal.

$[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)] = -34{\cdot}3$ Kal.

(interpoliert für Dimethylnitrosamin, Tabelle 2)

$[(\beta-z+{}^1/_2(w-n)] = -33{\cdot}3$ Kal.

(interpoliert für Äthylphenylnitrosamin, Tabelle 2)

$(n-n_1) = 19{\cdot}0$ Kal. Dimethylnitrosamin.

$(n-n_1) = 12{\cdot}7$ Kal. Äthylphenylnitrosamin.

Die angeführten zwei Charakteristiken zeigen uns, dass $(N-N)$ Atombindung in der Reihe des Nitrosamins nicht nur ungesättigt, sondern auch veränderlich ist. Eine Vertretung der Methylgruppen durch Äthyl einerseits und durch Phenyl andererseits ruft eine merkliche Vergrösserung der Bildungswärme der $(N-N)$-Bindung hervor.

Es wäre wichtig, die bestimmten Sättigungsgrade $(n-n_1)$ auf andere Weise zu bestätigen. Dies erlauben die oben angeführten Untersuchungen. In der Tat, schreiben wir das Reaktionschema:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-H+HO-N=O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-N=O+H_2O\cdots+Q\text{ Kal.}$$

also: $(N-H)+(O-N)=(N-N)+(H-O)\cdots+Q$ Kal.

Somit: $Q+\alpha+\mu_0=n_1+u,$

d. h.: $Q-30{\cdot}3-{}^1/_2(w-n)+\mu_0-n_1=0,$

da: $\alpha-u=-30{\cdot}3-{}^1/_2(w-n).$

Das $n_1$ addierend und abziehend, erhalten wir:

$$(n-n_1)+\mu_0-{}^1/_2(w+n)+Q-30{\cdot}3=0,$$

oben wurde gefunden:

$$\mu_0-{}^1/_2(w+n)=-2{\cdot}3\text{ Kal.}$$

Somit: $(n-n_1)=30{\cdot}3-Q+2{\cdot}3$ Kal.

In der Reihe der Untersuchungen ist die $Q$-Grösse:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle N-N=O \qquad Q = 18{\cdot}84 \text{ Kal.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle N-N=O \qquad Q = 15{\cdot}02 \text{ Kal.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle N-N=O \qquad Q = 16{\cdot}19 \text{ Kal.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle N-N=O \qquad Q = 19{\cdot}56 \text{ Kal.}$$

Somit:

| $(n-n_1)$ Grösse | Formel | gefunden aus: |
|---|---|---|
| $(n-n_1) = 19{\cdot}0$ Kal. | $(CH_3)_2NNO$ | Verbrennungsgleichung |
| $(n-n_1) = 12{\cdot}7$ „ | $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle NNO$ | „ |
| $(n-n_1) = 13{\cdot}76$ „ | | Reaktionsschema |
| $(n-n_1) = 17{\cdot}58$ „ | $(C_6H_5)_2NNO$ | „ |
| $(n-n_1) = 17{\cdot}70$ „ | | Verbrennungsgleichung[1]) |
| $(n-n_1) = 16{\cdot}41$ „ | $(C_{10}H_7)_2NNO$ | Reaktionsschema |
| $(n-n_1) = 13{\cdot}04$ „ | $C_6H_4(C_6H_5NNO)_2$ | „ |

In der Zusammenstellung:

| Fette und gemischte Nitrosamine | Aromatische Nitrosamine |
|---|---|
| $(CH_3)_2NNO\,(n-n_1) = 19{\cdot}0$ Kal. | $(C_6H_5)_2NNO\,(n-n_1) = 17{\cdot}6$ Kal. |
| $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle NNO\,(n-n_1) = 13{\cdot}8$ Kal. | $(C_{10}H_7)_2NNO\,(n-n_1) = 16{\cdot}4$ Kal. |
| | $C_6H_4(C_6H_5NNO)_2\,(n-n_1) = 13{\cdot}0$ Kal. |

teilen wir die fetten und aromatischen Nitrosamine, da es schon oftmals in unsern vorigen Arbeiten erwiesen war, dass die Charakteristiken der aromatischen Verbindungen immer als exaltierende auftreten. Wenn wir solche Teilung durchführen, dann ist es leicht zu sehen, dass die Molekularvergrösserung eine bedeutende Vergrösserung der $n_1$-Grösse hervorruft.

Da die angeführten Funktionen aus der unmittelbaren Reaktionsmessung bestimmt sind, muss die Erscheinung der „Exaltation“ für die aromatischen - $(n-n_1)$ Charakteristiken als festgestellt angenommen werden.

---

[1]) „Thermochemie der Nitrosoverbindungen“, Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 985.

Nicht weniger interessant sind die (N=N)-Atombindungen, welche wir in Diazoverbindungen unmittelbar durch kalorimetrische Versuche erlernt haben. Führen wir in das Diazotierungsschema:

$$(N{=}H_2) + (O{=}N) = (N{=}N) + (H_2{=}O) \cdots + Q \text{ Kal.}^1)$$

die Symbole ein, so erhalten wir:

$$Q + 2a + 2\mu = 2n_2 + 2u,$$

da:

$$a - u = -{}^1/_2(w - n) - 30{\cdot}3.$$

Also umgeformt:

$$2(n - n_2) = 60{\cdot}6 - Q - (2\mu - w - n)$$

$$2\mu - w - n = -3{\cdot}0 \text{ Kal.}$$

$$2(n - n_2) = 63{\cdot}6 - Q$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Q = 25{\cdot}52$ Kal. | für $C_6H_5NNOH$ (gelöst) | $2(n - n_2) = 38{\cdot}08$ Kal. | |
| $Q = 27{\cdot}37$ „ | „ $CH_3C_6H_4NNOH$ (gelöst) | $2(n - n_2) = 36{\cdot}23$ | „ |
| $Q = 27{\cdot}84$ „ | „ $C_{10}H_7NNOH$ (gelöst) | $2(n - n_2) = 35{\cdot}76$ | „ |

Vergleichen wir die Daten für Nitroso- und Diazoverbindungen:

| | |
|---|---|
| $(C_6H_5)_2NNO\ (n - n_1) = 17{\cdot}6$ Kal. | $C_6H_5N_2OH\ (n - n_2) = 19{\cdot}04$ Kal. |
| $(C_{10}H_7)_2NNO\ (n - n_1) = 16{\cdot}4$ „ | $CH_3C_6H_4N_2OH\ (n - n_2) = 18{\cdot}12$ Kal. |
| | $C_{10}H_7N_2OH\ (n - n_2) = 17{\cdot}9$ Kal., |

so sehen wir, dass die Bildungswärme der (N=N)-Bindung fast zweimal so gross, als diejenige der (N—N)-Bindung ist.

Da die beiden Charakteristiken $(n - n_1)$ und $(n - n_2)$ veränderlich sind, so muss die Folgerung nur als qualitativer, annähernder Beweis angenommen werden.

**Thermochemische Charakteristik der $\left(-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ Gruppierung.**

Wenn wir die Verbrennungsgleichung für Nitroverbindungen schreiben, dann erhalten wir:

$$n(y + w - 2z) + m(x + w - z - u) + [(\beta - z + {}^1/_2(w - n)] + (4\mu - n - 2w) + A = 0,$$

wo $n$ und $m$ die Zahl der (C—C)- und (C—H)-Atombindungen, und $A$ die Verbrennungswärme des gasförmigen Nitrokörpers bedeuten.

Da:

$$y + w - 2z = -52{\cdot}6 \text{ Kal.}$$

$$x + w - z - u = -52{\cdot}9 \text{ „}$$

sind, somit:

---

[1]) Für gelösten Zustand der Amine und Diazoverbindungen in 50% $CH_3COOH$.

$$(4\mu - n - 2w) + [(\beta - z + {}^1/_2(w - n)] = -A + B,$$

wo: $$n(y + w - 2z) + m(x + w - z - u)) = -B \text{ ist.}$$

Die Ausdrücke $(4\mu - n - 2w)$ und $[(\beta - z + {}^1/_2(w - n)]$ treten als thermochemische Charakteristiken der $\left(N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ und $(C—N^V)$ Atombindungen der Nitrogruppe $\left(C—N^V\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ hervor.

Wir haben zwei Körper untersucht, Nitromethan und Nitropropan, also in einer Zusammenstellung mit den Daten anderer Forscher:

| Name | $A_{gas}$ | Forscher |
|---|---|---|
| Nitromethan | 180·9 Kal. | *Thomsen* |
| „ | 179·1 „ | *Berthelot* u. *Matignon* |
| „ | 178·7 „ | *Swientoslawski* |
| Nitroäthan | 337·9 „ | *Thomsen* |
| „ | 332·3 „ | *Berthelot* u. *Matignon* |
| Nitropropan | 489·4 „ | *Swientoslawski* |

Die Thomsenschen Daten zeigen höhere Werte, da die Methode des Universalbrenners für hochsiedende Flüssigkeiten ungenau ist. Lassen wir die Thomsenschen Daten, dann ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(4\mu - n - 2w) + [(\beta - z + {}^1/_2(w - n)]$ | $=$ | $-20{\cdot}4$ Kal. | $CH_3NO_2$ |
| „ „ | $=$ | $-20{\cdot}0$ „ | $CH_3NO_2$ |
| „ „ | $=$ | $-15{\cdot}3$ „ | $C_2H_5NO_2$ |
| „ „ | $=$ | $-14{\cdot}2$ „ | $C_3H_7NO_2$ |
| „ „ | $=$ | $-14{\cdot}0$ „ | $C_6H_5NO_2$ [1]) |

Es ist leicht zu bemerken, dass die zwei Grössen $\beta$ und $\mu$ veränderlich sind, und dass sie mit der Molekularvergrösserung wachsen. Diese Tatsache stimmt mit andern angeführten gut überein. Es tritt hier also eine neue interessante Frage auf, ob die $(C—N''')$ und $(C—N^V)$ Bindungen in zwei Gruppierungen $(C—N'''=O)$ und $\left(C—N^V\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ vergleichbar sein können. Diese Frage kann nicht unmittelbar gelöst werden, doch haben wir einige Fakta, welche zugunsten der Gleichheit der beiden Bindungen auftreten.

In der Tat, wenn wir zwei Reaktionsschemata, welche wir oben untersucht haben:

---

[1]) Aus der Zusammenstellung der Verbrennungsgleichungen des Nitrobenzols und Benzols gefunden. Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 429 und 923.

$C_6H_5N(CH_3)_2(fl.) + HONO(l.) = N(CH_3)_2C_6H_4NO(fl.) + H_2O(fl.) \ldots\ldots + 25{\cdot}31$ Kal.,
$(C_6H_5)(C_2H_5)NH(fl.) + HONO(l.) = (C_6H_5)(C_2H_5)NNO(fl.) + H_2O(fl.) + 18{\cdot}84$ Kal.

Unterschied: 6·47 Kal.

mit folgenden von Berthelot[1]) und Matignon[2]) untersuchten:

$C_6H_6(fl.) + HNO_3(fl.) = C_6H_5NO_3(fl.) + H_2O \ldots\ldots + 36{\cdot}6$ Kal.,
$C(NH_2)_2: NH(fl.) + HNO_3(fl.) = C(NH_2): NH.NHNO_2(fl.) + H_2O(fl.) + 30{\cdot}3$ Kal.

Unterschied: 6·3 Kal.

zusammenstellen und unsere Symbole einführen, dann erhalten wir:

$$x + \mu_0 + 25{\cdot}31 = \beta''' + u \quad (I) \qquad x + \mu_0 + 36{\cdot}6 = \beta^V + u \quad (III)$$
$$\alpha + \mu_0 + 18{\cdot}84 = n_1''' + u \quad (II) \qquad \alpha + \mu_0 + 30{\cdot}3 = n_1^V + u \quad (IV)$$

da: $x = z + u - w - 52{\cdot}9$ Kal.
$\alpha = u - {}^1/_2(w - n) - 30{\cdot}3$ Kal.

somit: $\beta''' - z + {}^1/_2(w - n) + (n_1''' - n) = -16{\cdot}13$ Kal.
$\beta^V - z + {}^1/_2(w - n) + (n_1^V - n) = -16{\cdot}3$ Kal.

Die Summe der beiden Charakteristiken des $N'''$-Stickstoffatomes gleicht derjenigen des $N^V$-Stickstoffes; dieser Beweis zeigt, dass die $\beta'''$ in $\beta^V$ und $\beta_1'''$ und $n_1^V$-Grössen nicht weit voneinander stehen. Dieser Umstand kann uns zu einer wichtigen Folgerung führen. Interpolieren wir den Ausdruck $[\beta^V - z + {}^1/_2(w - u)]$ aus den Tabellen 2, 3, 4 der Amine in der Reihe der untersuchten Nitrokörper:

| Formel | Charakteristik der $\left(C{-}N\lessgtr^{O}_{O}\right)$-Bindungen | Charakt. d. $(C{-}N)$ -Bindungen | $4\mu - n - 2w$ |
|---|---|---|---|
| $CH_3NO_2$ | $\beta - z + {}^1/_2(w - n) + 4\mu - n - 2w = -20{\cdot}0$ K. | $-35{\cdot}3$ K. | $+15{\cdot}30$ K. |
| $C_2H_5NO_2$ | $\beta - z + {}^1/_2(w - n) + 4\mu - n - 2w = -15{\cdot}3$ K. | $-34{\cdot}7$ K. | $+19{\cdot}40$ K. |
| $C_3H_7NO_2$ | $\beta - z + {}^1/_2(w - n) + 4\mu - n - 2w = -14{\cdot}2$ K. | $-34{\cdot}2$ K. | $+20{\cdot}00$ K. |

d. h. die Bildung der $\left(N\lessgtr^{O}_{O}\right)$-Gruppierung aus den Elementen ist ein exothermischer Prozess.

Schreiben wir weiter die Bildungswärme der gasförmigen $HNO_3$:

$$H_2O + {}^5/_2\,O_2 + N_2 = 2HNO_3 \cdot \left\{\begin{array}{l} +10{\cdot}6 \text{ nach Berthelot} \\ +\ 9{\cdot}4 \text{ nach Thomsen} \end{array}\right\} + 10{\cdot}00 \text{ Kal.}$$

$$\mu_0 - {}^1/_2(n + w) + 4\mu - n - 2w = 5{\cdot}0 \text{ Kal.}$$

und die Verbrennungswärme der Nitrite $CH_3ONO_2$ und $C_2H_5ONO_2$:

$3(x + w - z - u) + (z_e - z) + (\mu_0 - {}^1/_2[n + w)] + (4\mu - n - 2w) + A_1 = 0,$
$(y + w - 2z) + 5(x + w - z - u) + (z_e - z) + (\mu_0 - {}^1/_2[n + w)] + (4\mu - n - 2w) + A_2 = 0,$

nehmen wir endlich die $(z_e - z)$-Bedeutungen aus der Tabelle 7 unserer ersten Mitteilung, dann erhalten wir:

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **9**, 320 (1876).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **28**, 510 (1893).

$$A_{1(gas)} = 166{\cdot}2 \text{ Kal. } (B),$$
$$A_{2(gas)} = 322{\cdot}0 \text{ „ } (B),$$
$$(z - z_e) = 15{\cdot}4 \text{ „ (für } CH_3ONO_2),$$
$$(z - \varepsilon_e) = 14{\cdot}0 \text{ „ (für } C_2H_5ONO_2),$$
$$HONO_2\ [\mu_0 - {}^1/_2(n+w)] + (4\mu - 2w - u) = 5{\cdot}0 \text{ Kal.}$$
$$CH_3ONO_2\ [\mu_0 - {}^1/_2(n+w)] + (4\mu - 2w - u) = 7{\cdot}9 \text{ „}$$
$$C_2H_5ONO_2\ [\mu_0 - {}^1/_2(n+w)] + (4\mu - 2w - u) = 9{\cdot}4 \text{ „}$$

Eine Vertretung des Wasserstoffatomes durch Radikal ruft eine deutliche Vergrösserung der Bildungswärme der Gruppierung $\left(N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ hervor.

Oben haben wir schon zwei Ausdrücke bestimmt:

$$CH_3ONO_2\ [\mu_0 - {}^1/_2(w+n)] + (4\mu - 2w - n) = 7{\cdot}9 \text{ Kal.}$$
$$CH_3NO_2 \qquad (4\mu - 2w - n) = 15{\cdot}3 \text{ „}$$

daraus folgt:

$$[\mu_0 - {}^1/_2(w+n)] = -7{\cdot}4 \text{ „}$$

d. h. die Bildung der $(N—O)$-Bindung aus den Elementen ist ein endothermischer Prozess.

Wenn wir die Gleichheit der $(C—N^V)$ und $(C—N''')$-Bindungen annehmen, so können wir auf andere Weise die Ausdrücke $[\mu_0 - {}^1/_2(w+n)]$ und $(4\mu - n - 2w)$ bestimmen.

Das Schema angenommen:

$$C_6H_{6(fl.)} + HONO_{2(gel.)} = H_2O_{(fl.)} + C_6H_5NO_{2(fl.)} \ldots + 29{\cdot}4 \text{ Kal.}$$
$$x + \mu_0 + 29{\cdot}4 = u + \beta^V,$$
$$x - u = -52{\cdot}9 - w + z,$$
$$\beta - z + {}^1/_2(w - n) = -32{\cdot}0.$$

Somit erhalten wir: $\mu_0 - {}^1/_2(w+n) = -8{\cdot}5$ Kal. (gelöst $HONO_2$).

Schreiben wir weiter die Verbrennungsgleichungen für $C_6H_5NO_2$ und $C_6H_5NH_2$:

$$9(y + w - 2\varepsilon) + 5(x + w - z - u) + [\beta - \varepsilon + {}^1/_2(w - n)] + (4\mu - n - 2w) + A_1 = 0,$$
$$9(y + w - 2z) + 5(x + w - z - n) + [\beta - z + {}^1/_2(w - n)] + 2(\alpha - u + {}^1/_2[w - n)] + A_2 = 0.$$

Somit: $4\mu - n - 2w = 16{\cdot}9$ Kal. (gasförmig),

da:

$$A_2 = 815{\cdot}3 \ (Lem.),$$
$$A_1 = 737{\cdot}8 \ (B),$$
$$\alpha - u + {}^1/_2(w - n) = -30{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Stellen wir jetzt die Charakteristiken der $(N—O)$-Bindung des Hydroxylamins, der salpetrigen und Salpetersäure zusammen, dann erhalten wir:

$\mu_0 - {}^1/_{12}(w+n) = -19{\cdot}5$ Kal. (gelöst.) $H_2NOH$
$\mu_0 - {}^1/_2(w+n) = -\ 8{\cdot}5$ „ „ $HONO_2$,
$\mu_0 - {}^1/_2(w+n) = -\ 2{\cdot}3$ „ „ $HONO$.

Der Bedeutung nach ist die Charakteristik der $(N—O)$-Bindung in allen Fällen übereinstimmend: die Bildung der $(N—O)$-Bindung aus den Elementen ist in allen Fällen mit Wärmeabsorption verbunden.

Was die salpeter- und salpetrige Säuren anbelangt, so müssen die Charakteristiken der $(N=O)$, $(N—O)$ und $\left(N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$-Bindungen durch neue Versuche bestätigt werden, jetzt aber können wir mit Sicherheit behaupten, dass die Bildung der $\left(N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$-Gruppe aus den Elementen mit Wärmeentwicklung und der $(N—O)$-Gruppe mit Wärmeabsorption verbunden ist.

**Zusammenfassung**

Um die Schlüsse dieser Abhandlung möglichst kurz in einer allgemeinen Zusammenstellung zu umfassen, führen wir die Tabelle I an, welche alle Regelmässigkeiten klar ausdrückt, die wir im Verlaufe der vorliegenden Mitteilung über die Veränderung der ungesättigten Atombindungen erwiesen haben.

Unten wollen wir die thermochemischen viergliederhaltigen Charakteristiken kurz mit einem Symbole bezeichnen; somit werden die Charakteristiken der Bindungen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $(C—N)$ | $\beta - x + {}^1/_2(w-n)$ | — mit | $\beta$ | bezeichnet, |
| $(N—O)$ | $\mu_0 - {}^1/_2(w+n)$ | — „ | $\mu_0$ | „ |
| $\left(N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right)$ | $4\mu - 2w - n$ | — „ | $4\mu$ | „ |
| $(N=O)$ | $2\mu - w - n$ | — „ | $2\mu$ | „ |
| $(N—H)$ | $\alpha - u + {}^1/_2(w-n)$ | — „ | $\alpha$ | „ |

Wenn wir ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch Radikal ersetzen, dann erhalten wir eine ungesättigte Bindung $(C—N)$, welche zu dem Typus der veränderlichen Grössen gehört: die $\beta$-Grösse wächst

beim Übergange von dem Methyl- zu dem Äthylamin usw. Da aber die Bildungswärmevergrösserung der ungesättigten Bindungen nicht nur in einer Reihe der Homologen, sondern auch beim Übergange von der einen zu der andern Klasse stattfindet, konnten wir erwarten, dass die $\beta$-Grösse der sekundären Amine merklich grösser als der primären ist, und in dem Falle der tertiären $\beta$ die grösste Bedeutung erreichen muss. Der Versuch, wie aus der Tabelle I klar hervorgeht, bestätigt diese Voraussetzung vollständig.

Doch treten aus der Zusammenstellung der $\beta$-Grössen noch andere Eigentümlichkeiten hervor: Die Bildungswärmezuwachse $\Delta\beta$ sind in den drei Reihen der Amine verschieden und stehen nicht in einem einfachen Verhältnisse zu der Molekulargewichtsvergrösserung; umgekehrt, ungeachtet dessen, dass der Molekularzuwachs der primiären Amine $\Delta M = 14$ ist, hat $\Delta\beta_1$ die grösste Bedeutung. Dieser Umstand hat uns zu einer Hypothese geführt, dass eine Belastung des Stickstoffatomes demselben das Vermögen, die Atombindungen mit weitgehender Sättigung zu bilden, entnimmt. Die Daten der Neutralisationswärme der Amine bestätigen diese Hypothese.

Übereinstimmende Resultate der $\beta$-Veränderung finden wir auch in dem Falle der $(C{\equiv}N)$-Bindung: eine Vertretung des Wasserstoffatomes durch Radikal in $HCN$ ruft eine merkliche Vergrösserung der $\beta$-Grösse usw. hervor.

Kommen wir zu der Betrachtung der $(N{-}N)$-Atombindung, und führen wir die Verbrennungs- und Reaktionsgleichungen ein, so erhalten wir die Sättigungsgrade der ungesättigten $(N{-}N)$-Atombindungen, d. h. wir vergleichen die Grössen $(N{-}N) = n_1$ mit dem Drittel der Spaltungswärme der $N_2$-Moleküle. Die Funktionen $(n - n_1)$ sind ihrer Bedeutung nach mit den früher erhaltenen: $(2y - y_2)$, $(3y - y_3)$, $(z - z_e)$, $(z - z_a)$, $(z - z_1)$[1]) usw. vergleichbar und hängen als Charakteristiken der ungesättigten Bindungen von dem Molekulargewicht immer ab.

Die $(N{=}N)$-Bindung unterscheidet sich ihrem Charakter nach von der $(N{-}N)$-Bindung nicht.

Vergleichen wir weiter die Charakteristiken der $(N{-}O)$-Bindungen in $H_2NOH$ und $ONOH$:

$$\mu_0 = -19{\cdot}5 \text{ Kal. } (H_2NOH \text{ gel.}),$$
$$\mu_0 = -\ 2{\cdot}3 \quad \text{„} \quad (ONOH \text{ gel.}),$$

so erhalten wir, wie es zu erwarten war, dass die Vertretung der zwei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 513; **67**, 78 (1909).

## Die $(C-N)$ Atombindungen.

$\beta_n = -34{\cdot}8$ Kal. $N\equiv C-C\equiv N$
$\beta_n = -35{\cdot}8$ „ $N\equiv C-H$
$\beta_n = -31{\cdot}8$ „ $N\equiv C-H_3$
$\beta_n = -28{\cdot}9$ „ $N\equiv C-C_2H_5$
$\beta_n = -30{\cdot}8$ „ $N\equiv C-C_6H_5$

## Die $\left(N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$ und $(N^V-O)$ Atombindungen.

$H-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ $\quad 4\mu + \mu_0 = 5{\cdot}0$ Kal.

$\beta^V + 4\mu = -20{\cdot}0$ Kal. $CH_3-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$
$\beta^V + 4\mu = -15{\cdot}3$ „ $C_2H_5-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$
$\beta^V + 4\mu = -14{\cdot}2$ „ $C_3H_7-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$
$\beta^V + 4\mu = -14{\cdot}0$ „ $C_6H_5-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

$CH_3-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ $\quad 4\mu + \mu_0 = 7{\cdot}9$ Kal.
$C_2H_5-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ $\quad 4\mu + \mu_0 = 9{\cdot}4$ „

## Die $(N=O)$ und $(N-O)$ Atombindungen.

$H-N-H$ (H) $\longrightarrow$ $H_2N-OH$ $\longrightarrow$ $O=N-OH$

$\mu_0 = -19{\cdot}5$ Kal.

$\mu_0 = -17{\cdot}4$ „ $(C_6H_5)_2C=N-OH$

$\mu_0 = -19{\cdot}5$ „ $O=C_6H_4=N-OH \rightleftharpoons HO-C_6H_4-N=O$

$\mu_0 + 2\mu = -5{\cdot}3$ Kal.

$C_6H_5-O-N=O$ $\quad \mu_0 + 2\mu = -2{\cdot}8$ Kal.
$C_4H_9-O-N=O$ $\quad \mu_0 + 2\mu = -1{\cdot}9$ „
$2\mu + \beta = -36{\cdot}0$ Kal.

$HO-C_6H_3(NO)(NO\,OH)$ $\quad 2\mu + \beta = -34{\cdot}5$ Kal.

## $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$

$R_2N-R$ ← $R_2N-H$ ← $R-N=H_2$ ← $H-N-H$ (H)

$(CH_3)_2N-CH_3$ $\beta_3 = -34{\cdot}3$ Kal.
$(C_2H_5)_2N-C_2H_5$ $\beta_3 = -32{\cdot}4$ „
$(C_4H_9)_2N-C_4H_9$ $\beta_3 = -31{\cdot}3$ „
$(C_5H_{11})_2N-C_5H_{11}$ $\beta_3 = -(26{\cdot}6 + S/_3)$

$(CH_3)_2N-H$ $\beta_2 = -35{\cdot}8$ Kal.
$(C_2H_5)_2N-H$ $\beta_2 = -34{\cdot}7$ „

$CH_3-NH_2$ $\beta_1 = -38{\cdot}5$ Kal.
$C_2H_5NH_2$ $\beta_1 = -38{\cdot}1$ „
$C_3H_7NH_2$ $\beta_1 = -36{\cdot}0$ „
$C_4H_9NH_2$ $\beta_1 = -28{\cdot}7$ „
$C_5H_{11}NH_2$ $\beta_1 = -26{\cdot}8$ „

## Die $(N-N)$ und $(N=N)$ Atombindungen.

$(n-n_1) > 23{\cdot}5$ Kal. $H_2N-NH_2$
$(n-n_1) = 19{\cdot}0$ „ $(CH_3)_2N-N=O$
$(n-n_1) = 13{\cdot}8$ „ $(C_2H_5)(C_6H_5)N-N=O$
$(n-n_1) = 17{\cdot}6$ „ $(C_6H_5)_2N-N=O$
$(n-n_1) = 16{\cdot}4$ „ $(C_{10}H_7)_2N-N=O$
$(n-n_1) = 13{\cdot}0$ „ $(C_6H_5)(C_6H_4)N-N=O$ $(C_6H_5)$

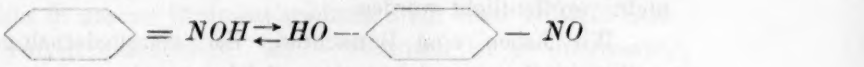
$2(n-n_2) = 38{\cdot}08$ Kal. $C_6H_5N=NOH$ (gelöst in 50% $CH_3COOH$)
$2(n-n_2) = 36{\cdot}23$ „ $CH_3C_6H_4N=NOH$ „ „ „ „
$2(n-n_2) = 35{\cdot}76$ „ $C_{10}H_7N=NOH$ „ „ „ „

### Abkürzungen.

$\beta - z + {}^1/_2(w-n)$ wird mit $\beta_1$ für primäre Amine bezeichnet.
„ „ „ $\beta_2$ „ sekundäre „ „
„ „ „ $\beta_3$ „ tertiäre „ „
„ „ „ $\beta_n$ „ Nitrile „ „
$\mu_0 - {}^1/_2(w+n)$ „ „ $\mu_0$ „ Hydroxylamin, Oxime, und Nitroverbindungen bezeichnet.
$(4\mu - n - 2w)$ „ „ $4\mu$ „ Nitrokörper, Nitrate und Salpetersäure bezeichnet.
$(2\mu - w - n)$ „ „ $2\mu$ „ Nitrite und salpetrige Säure bezeichnet.

Wasserstoffatome durch Sauerstoff eine merkliche Vergrösserung der $\mu_0$-Grösse hervorruft.

In der angeführten Tabelle I haben wir in der Reihe der Hydroxylaminderivate die Oxime (mit $2\beta + \mu_0$ Charakteristiken) und in derjenigen der *ONOH*-Derivate die Nitrosoverbindungen ($C—N{=}O$) zusammengesetzt. In den zwei Reihen der Derivate kommen wir zu einem Körper $C_6H_5O_2N$, welcher als Nitrosophenol und Chinonoxim:



angenommen werden kann, da die Summen der thermochemischen Charakteristiken der beiden Strukturen einander gleich sind.

Die Übereinstimmung der beiden Strukturformeln geht als ein neuer Kontakt, welcher zwei verschiedene Körper, $H_2NOH$ und *ONOH* verbindet, hervor.

Nicht weniger interessant sind die thermochemischen Charakteristiken der $\left(O—N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$-Gruppierung. Auch in diesem Falle ruft eine Vertretung der $H$ der $HONO_2$ durch Radikal eine Vergrösserung der Bildungswärme der $\left(O—N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)$-Atombindungen hervor.

Die angeführten Daten machen es recht klar:

$$\mu_0 + 4\mu = 5{\cdot}0 \text{ Kal. } HONO_2,$$
$$\mu_0 + 4\mu = 7{\cdot}9 \text{ „ } CH_3ONO_2,$$
$$\mu_0 + 4\mu = 9{\cdot}5 \text{ „ } C_2H_5ONO_2.$$

Übereinstimmende Resultate finden wir in der Reihe der Nitrokörper:

$$4\mu + \beta = -20{\cdot}0 \text{ Kal. } CH_3NO_2,$$
$$4\mu + \beta = -15{\cdot}3 \text{ „ } C_2H_5NO_2,$$
$$4\mu + \beta = -14{\cdot}2 \text{ „ } C_3H_7NO_2,$$
$$4\mu + \beta = -14{\cdot}0 \text{ „ } C_6H_5NO_2.$$

Eine Erlernung der Charakteristiken der Nitrokörper, der Nitrite, des Nitroguanidins, des Nitrobenzols, des Äthylphenylnitrosamin und des Nitrosodimethylanilins haben uns endlich zu der Bestimmung der annähernden Werte:

$$4\mu = +15{\cdot}3 \text{ Kal. für gasförmige } HONO_2,$$
$$\mu_0 = -10{\cdot}3 \text{ „ „ „ „}$$
$$\mu_0 = -8{\cdot}5 \text{ „ „ gelöste } HONO_2 \text{ geführt,}$$

d. h., dass die Bildung der $(N—O)$-Bindung der Salpetersäure, so wie die $(N—O)$-Bindung des Hydroxylamin und der salpetrigen Säure mit Wärmeabsorption verbunden ist.

Die vorliegenden Untersuchungen und die Synthese der stickstoff- und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen haben uns nur die Veränderung der ungesättigten Atombindungen erwiesen, doch sind noch einige Fragen, welche die gesättigten Atombindungen anbelangen, nicht veröffentlicht worden.

Wir haben eine Betrachtung der viergliederhaltigen Charakteristiken im Sinne, welche, wie es leicht zu sehen ist, einer Umstellung der Elemente entsprechen. In der Tat stellen wir die Charakteristiken der $(C—C)$, $(C—H)$, $(H—H)$, $(N—H)$ und $(N—C)$ der $H_2$, $CH_4$, $C_2H_6$, $NH_3$, $C_7H_{17}N$, das Verbrennungsschema:

$$\text{Körper}_{(\text{gas})} + m\,O_{2(\text{gas})} = p\,H_2O_{(\text{dampf})} + n\,CO_{2(\text{gas})} \ldots + A \text{ Kal.}$$

angenommen, zusammen, dann erhalten wir:

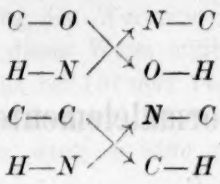
| | | | |
|---|---|---|---|
| | $(H—H)$-Bindung | $(h + w - 2u) = -58{\cdot}3$ Kal. | (I) |
| | $(C—C)$ „ | $(y + w - 2z) = -52{\cdot}6$ „ | (II) |
| | $(C—H)$ „ | $(x + w - z - u) = -47{\cdot}7$ Kal. | (III) |
| | $(N—C)$ „ | $(\beta - z + {}^1/_2(w - n)) = -30{\cdot}1$ Kal. | (IV) |
| | $(H—N)$ „ | $(\alpha - u + {}^1/_2(w - n)) = -25{\cdot}1$ „ | (V) |
| aus | (I) u. (III) | $x + u = h + z + 10{\cdot}6$ Kal. | (VI) |
| „ | (II) u. (III) | $x + z = y + u + 4{\cdot}9$ „ | (VII) |
| „ | (IV) u. (V) | $\alpha + z = \beta + u + 5{\cdot}0$ „ | (VIII) |
| „ | (VI) u. (VII) | $x + x = y + h + 15{\cdot}5$ „ | (IX) |
| „ | (VII) u. (VIII) | $\alpha + y = \beta + x + 0{\cdot}0$ „ | (X) |

$$\begin{matrix} C—H \\ H—N \end{matrix} \times \begin{matrix} N—C \\ H—H \end{matrix} + 15{\cdot}5 \text{ (a)} \quad x + \alpha = \beta + h + 15{\cdot}5,$$

$$\begin{matrix} C—H \\ H—C \end{matrix} \times \begin{matrix} C—C \\ H—H \end{matrix} + 15{\cdot}5 \text{ (b)} \quad x + \chi = y + h + 15{\cdot}5,$$

$$\begin{matrix} C—H \\ H—O \end{matrix} \times \begin{matrix} O—C \\ H—H \end{matrix} + 10{\cdot}6 \text{ (c)} \quad x + u = z + h + 10{\cdot}9,$$

$$\begin{matrix} C—O \\ H—C \end{matrix} \times \begin{matrix} C—C \\ O—H \end{matrix} + 4{\cdot}9 \text{ (d)} \quad z + \chi = y + u + 4{\cdot}9,$$



$$+ \quad 5{\cdot}0 \text{ (e)} \qquad z + \alpha = \beta + u + 5{\cdot}0,$$



$$+ \quad 0{\cdot}0 \text{ (f)} \qquad y + \alpha = \beta + \chi.$$

Wir führen diese Daten an, ohne sie auf irgendwelche Weise zu erklären, da dies in unserer Schlussabhandlung[1]) mit einer grössern Zahl der Charakteristiken durchgeführt wird. Demnach ist es interessant, dass die Umstellung (f) der zwei Elemente mit verschiedener Wertigkeit und verschiedenen chemischen Eigenschaften wie $C$ und $N$ ohne irgendwelchen Wärmeeffekt verbunden ist.

[1]) Bull. de l'Académ. d. Sc. d. Cracovie (1) (1910).

Kiew, Polytechnikum
Oktober 1909.

# Zur Thermodynamik der Normalelemente.

## Vierte Mitteilung[1]).

Von

**Ernst Cohen und H. R. Kruyt.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 09.)

### Einleitung.

1. Die vorliegende Abhandlung bezweckt: 1. eine von Herrn Hulett in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[2]) gegebene Neuberechnung der chemischen Energie der Westonschen Kette einer nähern Betrachtung zu unterziehen, 2. anschliessend an diese Betrachtung zu untersuchen, ob die bisher von verschiedenen Seiten gegebenen Formeln, die den Zusammenhang zwischen Temperatur und E. K. der Westonschen Normalelemente zum Ausdruck bringen sollen, den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen können.

### 1. Die Neuberechnung der chemischen Energie des Kadmiumnormalelementes.

2. Als der eine von uns vor etwa zehn Jahren die Thermodynamik der Normalelemente ausarbeitete[3]), lagen für die Westonsche Kette nur genaue Beobachtungen vor, die an Elementen mit 14·3 gew.-% igem Kadmiumamalgampol angestellt waren.

Es wurde damals u. a. darauf hingewiesen, dass einer der Teilvorgänge, die sich in der Ketfe beim Durchgang von 96540 Coulombs abspielen, darin besteht, dass dem betreffenden Amalgam 1 g-Äquivalent Kadmium entzogen wird.

Die diesem Vorgange entsprechende Wärmetönung wurde dann auf elektrochemischem Wege ermittelt, indem man die E. K., sowie den Temperaturkoeffizienten der Kette:

Kadmium——Kadmiumsulfatlösung——Kadmiumamalgam
von beliebiger Konzentration 14·3 Gew.-%

[1]) Die andern Mitteilungen findet man in Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 57 (1900); **34**, 612 (1900); **60**, 706 (1907).

[2]) Trans. amer. electroch. Soc. **15**, 435 (1909).

[3]) Vgl. Note 1.

bestimmte und durch Anwendung der Gibbs-von Helmholtzschen Gleichung den Wert von $E_e$ für diese Kette berechnete.

In dieser Weise ergibt sich, dass die Wärmetönung ($E_e$), die eintritt, falls bei 18° dem 14·3 gew.-%igen Kadmiumamalgam 1 g-Atom Kadmium entzogen wird, — 5499 g-Kalorien beträgt[1]).

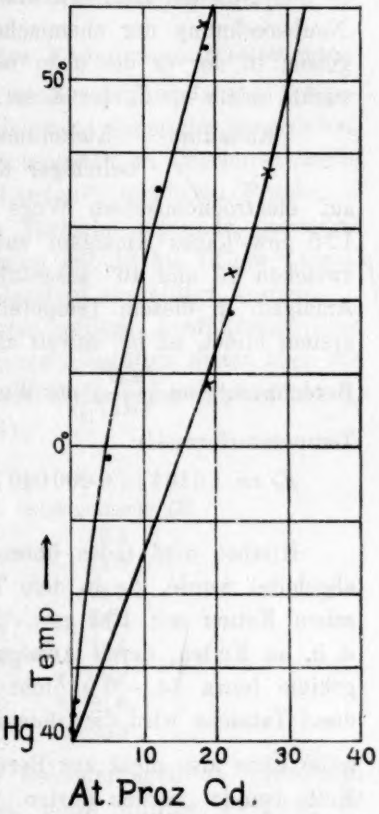


Fig. 1.

3. Als nun später der eine von uns erkannte, dass die Abweichungen, die manche Westonschen Normalen in der Nähe von 0° aufweisen, dem Verhalten des 14·3 gew.-%igen Kadmiumamalgams zuzuschreiben ist, hat H. C. Bijl[2]) durch eine entsprechende Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte im System Kadmium—Quecksilber den Sachverhalt klargelegt. Nun liefern die Bijlschen Untersuchungen u. a. das Ergebnis, dass das 14·3 gew.-%ige (= 22·9 at.-%ige) Kadmiumamalgam bereits unterhalb etwa 20° nicht mehr ein Zweiphasensystem bildet. (Fig. 1.)

4. Es ist denn auch vollkommen richtig, wenn Hulett in seiner oben erwähnten Abhandlung[3]) darauf hinweist, dass es auf Grund dieser Tatsache unzulässig ist die Wärmetönung, von der oben die Rede war, mittels des zwischen 0 und 25° bestimmten Temperaturkoeffizienten einer Kette abzuleiten, die ein 14·3 gew.-%iges Amalgam enthält.

5. Wir möchten dem hinzufügen, dass auch die Verwendung irgend einer der bisher gegebenen Temperaturformeln, wie z. B.

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t-20) - 0{\cdot}00000065\,(t-20)^2$$

zur Berechnung von $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{18°}$ für die Westonsche Kette prinzipiell nicht

[1]) In der oben zitierten Abhandlung wurde 1 Volt-Coulomb = 22782 g-Kalorien gesetzt. Nimmt man dafür den später genauer bestimmten Wert 23046 an, so ergibt sich $E_e$ zu — 5499 g-Kalorien, während früher dafür der Wert — 5436 gefunden wurde. Vgl. auch R. Lehfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 745 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[3]) Trans. of the amer. Electroch. Soc. **15**, 435 (1909).

verwendet werden darf, da zur Feststellung dieser Formel auch Messungen an solchen Elementen benutzt wurden, deren Amalgampol nicht bei allen Versuchen ein Zweiphasensystem bildete.

6. Nun hat Herr Hulett in seiner oben zitierten Abhandlung eine Neuberechnung der chemischen Energie der Westonschen Kette gegeben, in der er die oben mitgeteilte Schwierigkeit zu umgehen versucht, indem er $E_c$ der Kette:

Kadmium — Kadmiumsulfatlösung — Kadmiumamalgam
beliebiger Konzentration

auf elektrochemischem Wege an einer solchen ermittelt, die ein 12·5 gew-% iges Amalgam enthält. Dabei benutzt er Messungen, die zwischen 15 und 40° ausgeführt worden sind, und da das betreffende Amalgam in diesem Temperaturintervall fortwährend ein Zweiphasensystem bildet, ist bis soweit alles richtig. Nun verwendet er aber zur Berechnung von $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{18°}$ der Westonschen Kette die von Wolff gegebene Temperaturformel[1]):

$$E_t = 1{\cdot}0184 - 0{\cdot}000\,040\,75\,(t-20) - 0{\cdot}000\,000\,944\,(t-20)^2 + 0{\cdot}000\,000\,009\,8\,(t-20)^3.$$

Hierbei wird indes übersehen, dass diese Formel aus Messungen abgeleitet wurde, die in dem Temperaturintervall 0 — 40° an Westonschen Ketten mit 12·5 gew.-% igem Amalgampol ausgeführt wurden, d. h. an Ketten, deren Amalgampol in einem bestimmten Temperaturgebiete (etwa 14 — 0°) nicht ein Zweiphasensystem bildete. Durch diese Tatsache wird die Genauigkeit der obigen Formel illusorisch; dieselbe hätte also nicht zur Berechnung von $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{18°}$ der Westonschen Kette benutzt werden dürfen.

Es versteht sich von selbst, dass unsere Kritik sich nur gegen das Prinzip der Verwendung dieser Formel richtet, wie ja auch Herr Hulett mit Recht das früher befolgte Verfahren nur im Prinzip beanstandete. Die numerische Genauigkeit des Resultates dürfte nur um ein geringes davon beeinflusst werden; die Abweichungen spielen den Versuchsfehlern der benutzten thermochemischen Daten gegenüber eine nicht sehr wichtige Rolle.

7. Wie wir bereits in unserer Abhandlung über „die E. K. des Kadmiumnormalelementes bei Nullgrad“[2]) betonten, genügen die bis heute vorliegenden Messungen der E. K. nicht, um schon jetzt eine genaue

[1]) Bulletin Bureau of Standards **5**, 309 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 359 (1909).

Formel aufzustellen, die die Beziehung zwischen E. K. und Temperatur der Kadmiumnormalelemente zum Ausdruck bringt. Wir benutzen diese Gelegenheit, um diesen Punkt nochmals eingehend zu besprechen, der u. E. auch für die Praxis der Normalelemente besonders wichtig ist.

## 2. Die Temperaturformeln der E. K. des Kadmiumnormalelementes.

8. Von verschiedenen Seiten sind in den letzten Jahren Temperaturformeln für das Westonsche Normalelement vorgeschlagen worden, so von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg[1]), dem National Physical Laboratory in London[2]) und dem Bureau of Standards in Washington[3]). Die diesen Formeln zugrunde liegenden Messungen sind an Westonschen Elementen mit 12 bis 13 gew.%igem, bzw. mit $12^1/_2$ gew.%igem Kadmiumamalgampol ausgeführt worden.

9. Zur bequemern Übersicht unserer weitern Ausführungen sei hier eine kleine Tabelle gegeben, die einen Überblick bietet über die Zusammensetzung verschieden konzentrierter Kadmiumamalgame in At.-% und Gew.-% ($Hg = 200{\cdot}0$; $Cd = 112{\cdot}4$).

Tabelle.

| Gewichtsprozente *Cd*. | Atomprozente *Cd*. |
|---|---|
| 8 | 13·4 |
| 9 | 14·9 |
| 10 | 16·5 |
| 11 | 18·0 |
| 12 | 19·5 |
| $12^1/_2$ | 20·2 |
| 13 | 21·0 |
| 14·3 | 22·9 |

10. Greifen wir beispielsweise die Bestimmungen an Elementen mit 12·5 gew.-%igem Amalgam heraus; diese wurden zwischen 0° und 40° ausgeführt, und mittels der so erhaltenen Werte berechnete man die (von dem Bureau of Standards in Washington gegebene) Temperaturformel[4]). Hierbei ist indes übersehen worden, dass nach den Bijlschen Untersuchungen, deren Resultate in dem Temperaturgebiet $-40$ bis $+50°$ in Fig. 1 zusammengestellt sind, ein 12·5 gew.-%iges (= 20·2 At.-%) Amalgam bereits von etwa 14° an abwärts nicht mehr ein Zweiphasensystem bildet. Von dieser Temperatur an ist somit die EK. des Amalgams nicht mehr unabhängig von seiner Konzentration,

[1]) Vgl. z. B. W. Jaeger, die Normalelemente, Halle 1902.
[2]) Smith, Phil. Trans. Soc., London, Series A **207**, 393 (1908).
[3]) Bulletin Bureau of Standards **5**, 309 (1908).
[4]) Bulletin Bureau of Standards **5**, 309 (1908).

und diese Abhängigkeit wird, wie die Versuche Bijls dargetan haben, ihren Einfluss auf die E. K. der betreffenden Westonschen Ketten in dem genannten Temperaturintervall geltend machen. Es ist demnach nicht zulässig, wie es bis dahin immer getan wurde, Ketten, die „Abweichungen" zeigten, ohne weiteres bei dem Aufstellen der Temperaturformel auszuschalten. Man betrachtete diese Abweichungen als eine Folge eines zufällig abnormalen Verhaltens der betreffenden Ketten, weil man übersah, dass man nicht bei allen Messungen einem Zweiphasensystem im Amalgampole gegenüberstand.

Es leuchtet nun wohl ohne weiteres ein, dass es gleichfalls unstatthaft ist, die betreffenden Temperaturformeln als Temperaturformel für das Kadmiumnormalelement zu betrachten, da sie sich beziehen auf Ketten, die während der einen Messung ein Zweiphasensystem, während einer andern (abhängig von der Temperatur bei der gemessen wurde) ein homogenes System als Amalgampol enthielten. So bildet das 14·3 gew.-%ige (22·9 at.-%ige) Amalgam bereits unter etwa 20° ein homogenes System, das 13 gew.-%ige (21·0 at.-%ige) unter etwa 15°, das 12 gew.-%ige (19·5 at.-%ige) unter etwa 10° usw.

Wären die beobachteten „Abweichungen" zufällige, so unterläge es keinem Bedenken, einen Ausgleich bei dem Aufstellen der Temperaturformel vorzunehmen, m. a. W. eine Kurve zu legen durch die in dieser Weise erhaltenen Punkte. Wo es sich hier aber um „Abweichungen" handelt, die ihren Grund in dem Verhalten der betreffenden Amalgame haben und sich theoretisch auch voraussagen und eventuell berechnen lassen, ist das bisher befolgte Verfahren zu verlassen.

11. Schärfer noch lässt sich der Tatbestand überblicken mittels folgender Überlegungen. Man denke sich z. B. eine (Hulettsche) Kette nach dem Schema:

Kadmium——Kadmiumsulfatlösung——Kadmiumamalgam
gesättigt an $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei $T^0$ 12·5 Gew.-%.

Nun bestimmen wir die EK. dieser Kette einmal innerhalb des Temperaturgebietes, in dem das Kadmiumamalgam ein homogenes festes System bildet, ein zweites Mal aber bei einer Temperatur, bei der das Amalgam sich in ein Zweiphasensystem umgewandelt hat.

Dann gilt für den ersten Fall:

$$E_e = E_c + T\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett} \text{(homogenes Amalgam)} \qquad \text{(I)}$$

$$E_e' = E_c' + T\left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett} \text{(heterogenes Amalgam).} \qquad \text{(II)}$$

Hierin sind $E_c$, bzw. die $E_c'$ die EK. der Hulettschen Ketten, $\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett}$, bzw. $\left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett}$ deren Temperaturkoeffizienten, während $E_c$, bzw. $E_c'$ die Wärmetönung angibt, die eintritt, wenn man bei $T^0$ einer unbegrenzten Menge homogenen (bzw. heterogenen) Amalgams ein g-Äquivalent Kadmium entzieht.

Bei der Temperatur, bei der wir das heterogene Gebiet verlassen und das homogene betreten ($T_0$) ist $E_c = E_c'$, somit:

$$T_0\left(\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett} - \left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett}\right) = E_c' - E_c.$$

$$\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett} - \left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett} = \frac{E_c' - E_c}{T_0}.$$

Der Winkel zwischen den $ET$-Kurven für die homogenen, bzw. heterogenen Amalgamketten im Punkte $T_0$ wird also von den Werten $E_c$ und $E_c'$ bestimmt. Nun ist der Wert von $E_c'$ (d. i. die Wärmetönung, die eintritt, falls man einer unbegrenzt grossen Menge des Amalgams, das bei $T_0^0$ noch gerade völlig aus homogenen Mischkristallen besteht, ein Grammäquivalent Kadmium entzieht, so dass also durch das Entziehen eine koexistierende Flüssigkeits- und Mischkristallphase entsteht) sowohl eine Funktion der Lösungswärme des Kadmiums in der bei $T_0^0$ gesättigten Lösung, wie auch von der Mischungswärme in der festen Phase bei dieser Temperatur. — $E_c$ dagegen, die Wärmetönung bei dem Auflösen eines Grammäquivalentes Kadmium in der homogenen festen Phase, ist gleich der Mischungswärme in der festen Phase. $E_c'$ und $E_c$ haben also ganz entschieden nicht denselben Wert.

Somit ist dies auch der Fall mit den Werten:

$$\left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett} \text{ und: } \left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett}.$$

In Worten: Die Temperaturkoeffizienten der Hulettschen Ketten mit homogenem, bzw. heterogenem Amalgam sind verschieden bei der Temperatur, bei der man von dem homogenen in das heterogene Gebiet übergeht.

12. Wir wollen diese Überlegungen nun auf die Westonschen Ketten anwenden und bemerken zunächst, dass man diese betrachten kann als eine Kombination von zwei hintereinander geschalteten Ketten, die folgenderweise zusammengesetzt sind:

Kadmiumamalgam—Kadmiumsulfatlösung—Kadmium (Hulettsche Kette)
12·5 Gew.-% gesättigt an $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$
bei $T^0$

und:

Kadmium—Kadmiumsulfatlösung—$Hg_2SO_4$—$Hg$ (Kette $\beta$)
gesättigt an $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$
bei $T^0$

Wir können nun für zwei Westonsche Ketten, von welchen die eine ein homogenes, die andere aber ein heterogenes Amalgam enthält, folgende Beziehungen aufstellen:

$$\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Weston} = \left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett} + \left[\frac{dE}{dT}\right]_{\beta}$$

$$\left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Weston} = \left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett} + \left[\frac{dE}{dT}\right]_{\beta}$$

somit:

$$\left[\frac{dE}{dT}\right]_{Weston} - \left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Weston} = \left[\frac{dE}{dT}\right]_{Hulett} - \left[\frac{dE'}{dT}\right]_{Hulett} = -\frac{E_e' - E_e}{T_0}$$

Wir geben hier dem letzten Gliede der Gleichung das negative Vorzeichen, weil das Amalgam in der Westonschen Kette die Lösungselektrode, in dem Hulettschen Elemente aber den positiven Pol bildet.

Die letzte Gleichung zeigt also, dass die Westonsche Kette mit homogenem Amalgampol bei der Temperatur, bei der wir von dem homogenen Gebiete in das heterogene übergehen, einen andern Temperaturkoeffizienten besitzt als die mit heterogenem Pole. Es ist somit nicht möglich, die Abhängigkeit der E. K. von der Temperatur durch eine kontinuierlich verlaufende Kurve darzustellen.

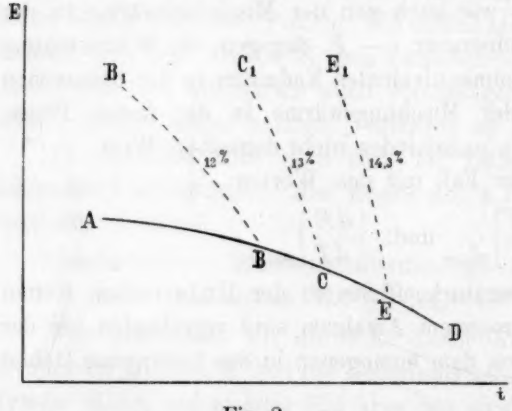



Fig. 2.

In Fig. 2 ist schematisch angegeben, wie man sich den Verlauf der $ET$-Kurven für verschiedene Amalgame vorzustellen hat.

13. Ein sehr schlagender Beleg zu den oben mitgeteilten Betrachtungen bilden die von Jaeger[1]) für das Kadmiumelement mit 14·3 Gew.-% Amalgam festgelegten Kurven, die in Fig. 3 gezeichnet sind.

Die ausgezogene Kurve verbindet die gefundenen Werte der E. K.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 317 (1909). Drud. Ann. **4**, 123 (1901).

von Ketten, in deren Amalgampol das Gleichgewicht in der homogenen Phase noch nicht eingetreten ist, während die Punkte auf der gestrichelten Kurve rechts die E. K. solcher Ketten angeben, deren Amalgam sich dem Gleichgewicht bereits mehr genähert hat. Für Einzelheiten ist die Originalarbeit nachzusehen. Ganz analoge Kurven werden sich im Temperaturgebiet 0 bis 17° bei den 10 bis 13 gew.-%igen Amalgamen ergeben.

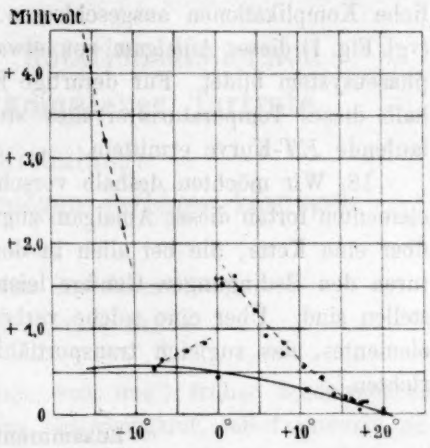


Fig. 3.

14. Ausserdem sei bemerkt, dass den gestrichelten Kurven in Fig. 2 nur dann eine reelle Bedeutung zukommt, falls man Gleichgewichtszuständen in den betreffenden Amalgamen gegenübersteht. Nun war es bereits früher bekannt, und unsere Messungen[1]) haben uns davon aufs neue überzeugt, dass in den homogenen, festen Amalgamen das Gleichgewicht bei bestimmter Temperatur sich erst nach Wochen einstellt. Handelt es sich also darum, für Ketten mit homogener Phase die Abhängigkeit der E. K. von der Temperatur festzustellen, so ist es unumgänglich notwendig, die Messungen bei jeder Temperatur während mehrerer Wochen fortzusetzen. Bisher hat man die Zeit im allgemeinen viel zu kurz bemessen; dann beziehen sich die erhaltenen Werte auf metastabile Zustände; den so ermittelten Kurven ist dann jede reelle Bedeutung abzusprechen.

15. Im Zusammenhang mit obigem ist es nun vollkommen verständlich, dass die verschiedenen Autoren auf diesem Gebiete Temperaturformeln für die E. K. des Westonschen Elementes (z. B. mit 12·5 gew.-%igem Amalgam) gefunden haben, die nicht übereinstimmen.

16. Auch möchten wir nachdrücklich betonen, dass z. B. das Westonsche Element, welches ein 12·5 gew.-%iges Amalgam enthält, in dem Temperaturgebiet, wo ein Zweiphasensystem nicht vorhanden ist, keineswegs den Namen „Normalelement“ verdient, da seine E. K. sich dann mit der Konzentration des Amalgams ändert. Auf Grund dieser Tatsache erscheint es fraglich, ob es sich der Mühe lohnt, diesen Ketten weitere Untersuchungen zu widmen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 359 (1909).

17. Fragt man nun, ob den beschriebenen Komplikationen nicht abzuhelfen ist, so lautet die Antwort bejahend. Konstruiert man Westonsche Ketten mit 8 gew.-%igem (13·4 at.-%igem) Amalgam, so sind jegliche Komplikationen ausgeschlossen, da nach Bijls Untersuchungen (vgl. Fig. 1) dieses Amalgam von etwa $-4$ bis gegen $+40°$ ein Zweiphasensystem bildet. Für derartige Ketten lässt sich somit eine innerhalb dieses Temperaturintervalles streng geltende, kontinuierlich verlaufende $ET$-Kurve ermitteln.

18. Wir möchten deshalb vorschlagen, den Westonschen Normalelementen fortan dieses Amalgam zugrunde zu legen; man verfügt dann über eine Kette, die bei allen in der Praxis vorkommenden Temperaturen den Bedingungen Genüge leistet, die an ein Normalelement zu stellen sind. Über eine solche verbesserte Form des Kadmiumnormalelementes, das zugleich transportfähig ist, werden wir demnächst berichten.

## Zusammenfassung.

1. Die von Hulett gegebene Neuberechnung[1]) der chemischen Energie der Westonschen Kette wurde einer näheren Betrachtung unterzogen.

2. Es wurde nachgewiesen, dass es nicht möglich ist, eine richtige Temperaturformel für die Westonsche Normalkette zu geben, unter Zugrundelegung der bisher zu diesem Zwecke ausgeführten Messungen, da diese Werte liefern mussten, die verschiedenen, sich schneidenden $ET$-Kurven angehörten.

3. Dass die bisher von verschiedenen Seiten gegebenen Temperaturformeln für die Westonsche Normalkette nicht übereinstimmen, erklärt sich aus der Tatsache, dass man das Bijlsche Diagramm für das Verhalten der Kadmiumamalgame nicht genügend beachtet hat.

4. Es wurde darauf hingewiesen, dass eine zwischen $-4$ und $+40°$ streng gültige Temperaturformel gegeben werden kann, falls man statt der bisher benutzten Kadmiumamalgame in den Normalketten ein solches von 8 Gew.-% (13·4 At.-%) verwendet.

[1]) Eine streng numerische Neuberechnung wäre heute, im Zusammenhang mit dem vorhandenen Material nur in dem Temperaturintervall 20—40° möglich. Wir kommen hierauf später noch zurück.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1909.

# Zur Kenntnis der Rotationsdispersion einiger farbiger, komplexer Tartrate.

## Dritte Mitteilung: Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen.

Von

**Hermann Grossmann und Albert Loeb.**

(Eingegangen am 14. 1. 10.)

Mit Hilfe der von dem einen von uns[1]) früher beschriebenen Versuchsanordnung gelingt es ohne Schwierigkeit, selbst intensiv gefärbte Lösungen der polarimetrischen Messung zu unterwerfen und mittels dieser optischen Methode, die neuerdings auch in der Biologie[2]) und praktischen Geologie[3]) mehr und mehr benutzt wird, auch über den chemischen Charakter einiger komplexer Verbindungen Aufschlüsse zu erlangen, welche auf rein chemischem Wege infolge der mangelnden Kristallisationsfähigkeit dieser Verbindungen kaum erreichbar wären. Im Anschluss an die in der zweiten Mitteilung[4]) wiedergegebenen Untersuchungen über die Rotationsdispersion zahlreicher komplexer Kupferverbindungen teilen wir in der vorliegenden Mitteilung die Hauptergebnisse unserer Studien über die komplexen Tartrate des Urans, Kobalts, Nickels, des dreiwertigen Eisens und des Aluminiums mit. Es wurde bei dieser Untersuchung in derselben Weise wie früher verfahren, indem nämlich zu einer konstanten Menge von Weinsäure verschiedene Mengen der betreffenden Metallsalzlösungen und steigende Mengen Alkalihydroxyd hinzugefügt wurden, wobei stets die Konzentration der untersuchten Lösungen bezogen auf die optisch aktive Substanz gleichblieb, da stets auf ein bestimmtes bekanntes Volumen (20 ccm) aufgefüllt wurde. Die optische Drehung der so erhaltenen Lösungen wurde dann je nach der Intensität der Farbe derselben im 1-Dezimeter- oder im 0·2-Dezimeterrohr bei Verwendung von rotem, gelbem, grünem und

[1]) Zeitschr. des Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **58**, 1024 (1906).
[2]) Abderhalden, Sitzungsber. d. pharmazeut. Gesellsch. Berlin, Dezbr. 1909.
[3]) Vgl. die neuern Arbeiten von Engler, Rakusin u. a. über das Erdöl.
[4]) Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **58**, 994 (1908).

hellblauem Licht bestimmt, und so die notwendigen Daten zur Kenntnis der Rotationsdispersion dieser Lösungen erhalten. Auch in rein chemischer Hinsicht wurde, wie erwähnt, bei dieser Untersuchung manches Neue gefunden, vor allem erwies sich das Verhalten der komplexen Tartrate der untersuchten Metalle in mehrfacher Hinsicht als durchaus verschieden, was im Gegensatz zu den in den meisten Lehrbüchern vertretenen Ansichten von der analogen Natur dieser Komplexsalze, vor allem in bezug auf die Fällbarkeit der Metallhydroxyde durch Kali- oder Natronlauge hier besonders hervorgehoben sei[1]).

**Einwirkung alkalischer Uranylnitratlösung auf Weinsäure.**

Durch Uranylsalze kann, wie zuerst Walden[2]) gefunden hat, die Drehung der Weinsäure bei Gegenwart von Alkalihydroxyd sehr gesteigert werden, wobei unter bestimmten Molekularverhältnissen ein Maximum der Drehung auftritt. In der folgenden Tabelle sind diese Versuche zwecks Bestimmung der Rotationsdispersion dieser intensiv goldgelb gefärbten Lösungen wiederholt worden.

Diese Beobachtungen zeigen für alle vier Lichtstrahlen eine sehr erhebliche Steigerung der spezifischen Drehung, deren Maximum auftritt, wenn auf ein Mol Weinsäure mindestens ein Mol Uranylsalz und drei Mole Natriumhydroxyd vorhanden sind. Bei Eintritt alkalischer Reaktion trüben sich die Lösungen sofort, und es fällt ein gelber Niederschlag von Natriumuranat aus. Es zeigt sich hier also, dass Weinsäure die Fällung des Urans durch Kalilauge nicht verhindert, während Ammoniak unter diesen Umständen keine Uransäure niederschlägt.

---

[1]) Es wurde übrigens mehrfach, jedoch leider ohne Erfolg versucht, das verschiedene Verhalten der Metallsalze gegen Fällungsmittel wie Alkalihydroxyd, Carbonat oder Ammoniak bei Gegenwart von Weinsäure, Rohrzucker, Mannit oder anderer organischer Hydroxylverbindungen zu quantitativen Trennungen zu benutzen. Es zeigte sich aber, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei Metallen, die, für sich allein betrachtet, in bezug auf die erwähnte Fällbarkeit, sich scharf unterschieden, trotzdem keine Trennung möglich war. Diese Tatsache und Beobachtungen an den Alkalitartraten des Eisens und des Nickels machen es sehr wahrscheinlich, dass in den alkalischen Metalltartratlösungen neben gelöstem Komplexsalz auch kolloidale Pseudolösungen von Metallhydroxyden vorhanden sind, die dann bei Gegenwart eines andern zur Ausfällung gebrachten Hydroxydgeles sich mit diesem leicht zu einer unlöslichen Absorptionsverbindung variabler Zusammensetzung verbinden, wodurch dann natürlich die quantitative Trennung beider Metalle unmöglich gemacht wird.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2889 (1897), siehe auch Grossmann, Zeitschr. für Zuckerindustrie **55**, 1070 (1905).

Tabelle I.

I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm.
II. 100 ccm = 2·52 g $UO_2(NO_3)_2$ = $^1/_{20}$-norm.
III. 100 ccm = 0·78 g $NaOH$ = ca. $^1/_5$-norm.
$L$ = 1 dcm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 1 | | + 0·16 | + 85 | + 0·22 | + 117 | + 0·34 | + 181 | + 0·38 | + 202 | |
| | | 2 | | + 0·32 | + 170 | + 0·40 | + 213 | + 0·55 | + 293 | + 0·66 | + 352 | |
| | | 3 | | + 0·44 | + 234 | + 0·63 | + 336 | + 0·82 | + 437 | + 0·96 | + 512 | |
| | | 3·5 | 1 : 1 : 3 | + 0·53 | + 282 | + 0·70 | + 373 | + 0·96 | + 512 | + 1·14 | + 608 | Max. |
| | | 3·75 | | + 0·57 | + 304 | + 0·75 | + 400 | + 1·04 | + 554 | + 1·20 | + 640 | Max. |
| | | 4 | | + 0·50 | + 266 | + 0·69 | + 368 | + 0·93 | + 496 | + 1·05 | + 560 | Max. |
| | | 4·5 | | + 0·37 | + 192 | + 0·47 | + 250 | + 0·70 | + 373 | + 0·74 | + 394 | |
| | | 5 | | + 0·27 | + 144 | + 0·37 | + 197 | + 0·50 | + 266 | + 0·56 | + 298 | |
| | | 7·5 | | + 0·04 | + 21 | + 0·06 | + 32 | + 0·07 | + 37 | + 0·08 | + 42 | |
| | | 10 | | + 0·03 | + 16 | + 0·06 | + 32 | Trüb. n. 5 Min. | | | | |

Die Rotationsdispersion scheint einen vollkommen normalen Verlauf zu nehmen; da die Ablenkung sich regelmässig mit zunehmender Brechbarkeit der Strahlen erhöht. Nach Cotton[1]) müsste innerhalb des Gebietes der Absorptionsbanden anormale Rotationsdispersion auftreten, die Prüfung dieser Frage steht jedoch noch aus.

Die drehungsteigernde Wirkung der Uranylsalze beruht im vorliegenden Falle ohne Zweifel auf der Entstehung eines komplexen Salzes der Uranylweinsäure. Es geht dies daraus hervor, dass auch die spezifische Drehung eines derartigen, früher isolierten Salzes von gleicher Grössenordnung[2]) gefunden wurde. Die Entstehung einer derartigen Komplexverbindung ist geknüpft an das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe, denn Oxysäuren wie Äpfelsäure, Mandelsäure, Zuckersäure und andere bilden sehr leicht derartige Verbindungen, während Chlor- und Brombernsteinsäure, Amylessigsäure und andere Verbindungen ohne alkoholische Hydroxylgruppe, wie bereits Walden früher gezeigt hat, derartige Verbindungen nicht liefern.

### Einwirkung alkalischer Kobaltlösungen auf Weinsäure.

Auch das Kobalt bildet mit der Weinsäure komplexe Verbindungen, die in physikalisch-chemischer Hinsicht von O. F. Tower[3]) untersucht worden sind. Versetzt man nämlich eine Lösung von Weinsäure mit Kobaltsalz und hierauf vorsichtig mit Alkalihydroxyd, so geht die Farbe der Lösung von Rosa in Dunkelviolettrot über. Diese Farbe, welche den komplexen Ionen der Kobaltweinsäure eigentümlich ist, erhält sich

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] **8**, 349 (1896).
[2]) H. Itzig, Ber. d. d. chem. Ges.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 501 (1900) u. **24**, 1012 (1902).

jedoch nur in konzentriertern Lösungen längere Zeit unverändert, verdünntere Lösungen (vgl. die erste Tabelle) erleiden dagegen ausserordentlich schnelle Veränderungen, da das Kobalt in alkalischer Lösung eine ausserordentliche Affinität zum Sauerstoff äussert. Infolge dieses Vorganges färbt sich die Lösung durch Bildung sauerstoffreicherer, anfänglich gelöst bleibender Oxyde des Kobaltes, deren Anwesenheit an der Ausscheidung von Jod beim Versetzen der angesäuerten Lösung mit Jodkalium leicht erkennbar ist, zuerst blauviolett, dann grün, und schliesslich scheidet sich braunes Kobalthydroxyd ab, natürlich geht mit dieser chemischen Reaktion auch eine erhebliche Veränderlichkeit der spezifischen Drehung parallel, die in den konzentriertern Lösungen ebenfalls viel geringer ist, als in den verdünnten. Die folgenden, später noch zu vervollständigenden Beobachtungen geben ein Bild von dem Verlauf der Drehungserscheinungen in sauren und alkalischen Kobaltalkalitartratlösungen.

Tabelle II.

I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm.
II. 100 ccm = 1·3995 g $CoSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_{20}$-norm.
III. 100 ccm = 0·78 g $NaOH$ = $^1/_5$-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_{Hb}$ | $[\alpha]_{Hb}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 1 | | + 0·00° | + 0° | + 0·02° | + 10° | + 0·04° | + 21° |
| | | 2 | | + 0·00 | + 0 | + 0·07 | + 37 | + 0·08 | + 42 |
| | | 2·5 | | — 0·02 | — 10 | + 0·05 | + 26 | + 0·12 | + 64 |
| | | 2·75 | | — 0·06 | — 32 | — 0·04 | — 21 | + 0·23 | + 122 |
| | | 3 | 1 : 1 : 2·4 | Niederschlag | | | | | alkal. |
| | | 4·5 | | | | | | | |
| | | | Herstellung d. Lösung. polar. nach Minuten | | | | | | |
| (1 : 1 : 4) | | 5 | 3 | — 0·21 | — 112 | — 0·35 | — 186 | + 0·14 | + 373 (1-0·2 dem) |
| | | | 20 | — 0·12 | — 64 | — 0·18 | — 96 | + 0·08 | + 213 |
| | | 6 | 3 | — 0·18 | — 96 | — 0·26 | — 138 | + 0·10 | + 266 |
| | | | 20 | — 0·05 | — 26 | — 0·05 | — 26 | + 0·05 | + 133 |
| | | 6·5 | 3 | — 0·15 | — 80 | — 0·21 | — 112 | + 0·11 | + 293 |
| | | | 20 | — 0·04 | — 21 | — 0·02 | — 10 | + 0·03 | + 80 |

Aus allen Tabellen ergibt sich, dass bereits in saurer Lösung der Zusatz von Alkalihydroxyd einen sehr grossen Einfluss auf die spezifische Drehung der Weinsäure ausübt, da unter Verwendung von rotem Licht der Vorgang der Drehungsumkehrung in allen Lösungen beobachtet wurde, während anderseits die spezifische Drehung in hellblauem Licht steigende Rechtsdrehung aufwies.

## Tabelle 2.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 14·021 g $CoSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ | Molekularverhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 2 | 0·25 | + 0·10° | + 13° (L-1 dcm) | + 0·15° | + 20° (L-1 dcm) | + 0·05° | + 33° (L-0·2 dcm) | |
| | | 0·5 | + 0·10 | + 13 | + 0·15 | + 20 | + 0·07 | + 46 | |
| | | 0·75 | + 0·05 | + 6 | + 0·15 | + 20 | + 0·08 | + 53 | |
| | | 1 | − 0·05 | − 6 | + 0·13 | + 17 | + 0·09 | + 60 | |
| | | 1·25 | Niederschlag | | | | | | 1:1:2.5 |
| | | 1·75 | Anf.-Lös.: b. Verdünnen m. $H_2O$ d. Ndschl. | | | | | | |
| | | 2 | − 0·24 | − 160 (L-0·2 dcm) | − 1·63 | − 217 | cca + 0·85 | + 566 | 1:1:4 alk. |
| | | 2·25 | − 0·20 | − 133 | − 0·36 | − 240 (L-0·2 dcm) | „ + 0·70 | + 466 | 1:1:4·5 |
| | | 2·75 | − 0·10 | − 66 | − 0·15 | − 100 | Rechtsdrehg. nimmt ab | | |
| | | 3 | − 0·07 | − 46 | − 0·08 | − 53 | Nicht messbar | | |

## Tabelle 3.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 13·721 $CoSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | Molekularverhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 0·5 | + 0·23° | + 12° (L-1 dcm) | + 0·36° | + 19° (L-1 dcm) | |
| | | 1 | + 0·23 | + 12 | + 0·36 | + 19 | |
| | | 1·5 | + 0·14 | + 7 | + 0·34 | + 18 | |
| | | 2 | − 0·04 | − 2 | + 0·26 | + 13 | |
| | | 2·5 | − 0·30 | − 16 | + 0·10 | + 5 | |
| | | 3 | Niederschlag | | | | 1 : 1 : 2·4 |
| | | 4 | | | | | |
| | | 4·5 | − 0·70 | − 186 (L-0·2 dcm) | − 1·05 | − 280 (L-0·2 dcm) | 1 : 1 : 4 alkal. |
| | | 5 | − 0·84 | − 224 | − 1·08 | − 288 | |
| | | 5·5 | − 0·60 | − 160 | − 0·76 | − 202 | |
| | | 6 | − 0·55 | − 146 | − 0·70 | − 186 | |
| | | 7 | − 0·30 | − 80 | − 0·42 | − 112 | |
| | | 8 | Dunkler, rötlichblauer Niederschlag | | | | |
| | | 10 | | | | | |

Leider war infolge der ziemlich intensiven Farbe dieser Lösungen eine Beobachtung im grünen Licht nicht möglich, so dass bisher eine vollkommene Kenntnis der anormalen Rotationsdispersion dieser Lösungen nicht erlangt werden konnte. Immerhin zeigen auch die bereits erhaltenen Werte grosse Anomalien und auffällige Unterschiede in den sauren und in den alkalischen Lösungen.

Multirotation tritt nur in den alkalischen Lösungen auf, und zwar ändert sich die spezifische Drehung mit der Zeit sehr erheblich, indem im roten und im gelben Licht Abnahme der Links-, im hellblauen Licht

Tabelle 4.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 14·021 $CoSO_4 : 7H_2O$ = $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Nach Herstellung der Lösungen polarisiert | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | Molekularverhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 0·5 | | + 0·26° | + 13° (L-1 dcm) | + 0·36° | + 19° (L-1 dcm) | |
| | | 1 | | + 0·25 | + 13 | + 0·36 | + 19 | |
| | | 1·5 | | + 0·14 | + 7 | + 0·35 | + 18 | |
| | | 2 | | — 0·04 | — 2 | + 0·26 | + 13 | |
| | | 2·5 | | — 0·27 | — 14 | + 0·12 | + 6 | |
| | | 3 | } Niederschlag | | | | | 1:1:2·4 |
| | | 4·25 | } | | | | | |
| | | 4·5 | Sofort | — 0·60 | — 160 (L-0·2 dcm) | — 1·02 | — 272 (L-0·2 dcm) | 1:1:3·6 alkal. |
| | | | 4 Stunden | — 0·98 | — 261 | — 1·28 | — 341 | |
| | | 4·75 | Sofort | — 0·62 | — 165 | — 0·97 | — 258 | |
| | | | 4 Stunden | — 1·07 | — 285 | — 1·24 | — 330 | 1:1:3·8 |
| | | 5 | | — 0·57 | — 152 | — 0·86 | — 229 | |
| | | 6 | | — 0·46 | — 122 | — 0·67 | — 178 | |
| | | 7 | | — 0·31 | — 82 | — 0·48 | — 128 | |
| | | 8 | | — 0·20 | — 53 | — 0·28 | — 74 | |

Abnahme der Rechtsdrehung in der stark verdünnten Lösung (Tabelle 1) beobachtet wurde. In den konzentriertern Lösungen ergaben die Zeitbeobachtungen dagegen übereinstimmend Zunahme der Linksdrehung mit der Zeit. Die erhaltenen Werte in den Tabellen 2 und 3 beanspruchen keine absolute Genauigkeit. Es sind hier die abgelesenen Winkel und spezifischen Drehungen angegeben, welche ganz kurze Zeit nach der Herstellung der betreffenden Lösungen gefunden wurden.

Auch beim Kobalt gelingt es nicht, stark alkalische Lösungen zu erhalten, denn sobald eine gewisse Menge freien Alkalis vorhanden ist, tritt ein Niederschlag von Kobalthydroxyd auf. Es ist also auch beim Kobalt nicht allgemein richtig, wenn man sagt, dass Weinsäure die Fällung des Kobalthydroxydes verhindert.

Ganz abweichend verhält sich dagegen Natriumcarbonat, denn hier bewirkt tatsächlich der Zusatz der Weinsäure die Verhinderung der Fällbarkeit durch dieses Reagens. Jedoch sind die hier entstehenden Komplexsalze nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Carbonat existenzfähig (es müssen auf 2 Mole Weinsäure und Atom Kobalt etwa 20 Mole Natriumcarbonat vorhanden sein), da sonst baldige Trübung und Ausfällung von Kobaltcarbonat eintritt. Im übrigen sind die hie zu beobachtenden Erscheinungen ähnlich den oben erwähnten, es findet sich die Erscheinung der anormalen Rotationsdispersion und der Multirotation. Hingegen verlaufen die Oxydationserscheinungen in den Car-

bonatlösungen sehr viel langsamer. Obwohl die Sauerstoffzunahme der frei an der Luft stehenden Lösungen so gering war, dass sie titrimetrisch kaum verfolgt werden konnte, so änderte sich doch die spezifische Drehung der untersuchten Lösungen im Verlauf eines Tages, wie die folgende Tabelle zeigt, sehr erheblich.

Tabelle III.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = ½-norm.
II. 100 ccm = 14·05 g $CoSO_4 . 7H_2O$ = ½-norm.
III. 100 ccm = 10·6 g $Na_2CO_3$ = 1-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Nach Herstellung der Lösung pol. | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·5 | 4 | | Ein Moment klare Lösung, die sich sofort trübt. Niederschlag scheidet sich aus. | | | | | | | |
| | | | | | L—1 dcm | | L—1 dcm | | L—0·2 dcm | | L—0·2 dcm |
| | | 5 | | −0·29° | − 77° | −0·52° | −138° | +0·07° | + 93° | +0·23° | +306° |
| | | 10 | | −0·26 | − 69 | −0·47 | −125 | +0·10 | +133 | +0·24 | +320 |
| 2 | 1 | 8 | | Trübung. | | | | | | | |
| | | 10 | 2 Minuten | −0·57 | − 76 | −0·90 | −120 | cca +0·17 | +113 | +0·39 | +260 |
| | | | 22 Stunden | −0·79 | −105 | −1·04 | −138 | cca +0·14 | + 93 | +0·28 | +186 |
| | | 15 | 2 Minuten | −0·52 | − 69 | −0·80 | −106 | cca +0·20 | +133 | +0·43 | +286 |
| | | | 22 Stunden | −0·76 | −101 | −0·94 | −125 | Abnahme der +-Drehung | | +0·26 | +173 |
| 2 | 1·5 | 10 | Zuerst klare Lösung, die sich | | | | | | | | |
| | | 12 | auf Zusatz von $H_2O$ trübt. | | | | | | | | |
| | | 15 | 2 Minuten | −0·98 | −130 | −1·29 | −172 | cca +0·25 | +166 | +0·55 | +366 |
| | | | 21 Stunden | −1·29 | −172 | −1·55 | −206 | Nicht messbar | | +0·32 | +213 |
| 2·5 | 2 | 15 | | Niederschlag | | | | | | | |

Wahrscheinlich beruht diese Veränderlichkeit der spezifischen Drehung auf einer langsam verlaufenden Hydrolyse des Komplexsalzes.

**Einwirkung alkalischer Nickellösung auf Weinsäure.**

Trotz der nahen chemischen Verwandtschaft des Nickels zum Kobalt zeigen die komplexen Nickelalkalitartrate[1]) bezüglich der optischen Aktivität ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber den Kobaltverbindungen. Es tritt hier keine Oxydation ein, die Rotationsdispersion scheint normal zu verlaufen, dagegen gelingt es, 4 Atome Nickel bei Gegenwart von 1 Mol Weinsäure in alkalische Lösung zu bringen, während beim Kobalt nur 1 Atom dieses Metalles unter bestimmten Umständen in einem derartigen Medium ohne Ausfällung von Kobalthydroxyd in Lösung gehalten werden kann. Die alkalischen Nickel-

[1]) Werther, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 385 (1844); Fabian, Lieb. Ann. **103**, 248; Benedict, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 171 (1906); Tower, ebenda **22**, 501 (1901).

tartratlösungen sind jedoch nur dann bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, wenn die Einzellösungen stark verdünnt angewandt werden, andernfalls gelatinieren sie alsbald auf Zusatz von sehr viel überschüssigem Alkalihydroxyd. Die intensiv hellgrüne Färbung dieser Komplexsalze erleichtert übrigens diese Bestimmungen der Rotationsdispersion im Gegensatz zu den Kobalttartraten sehr.

Die folgenden Beobachtungsreihen beziehen sich auf zwei verschiedene Weinsäurekonzentrationen, von denen jede, mit steigenden Mengen Nickelsalzlösung und Alkalihydroxyd versetzt, untersucht wurde.

| I. ccm | II. ccm | III ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{bk}$ | $[\alpha]_{bk}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Tabelle 1.

I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm.
II. 100 ccm = 1·506 g $NiSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_{20}$-norm.
III. 100 ccm = 0·78 g $NaOH$ = $^1/_5$-norm.
$L$ = 1 dcm.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2·5 | 1 | +0·04° | + 21° | +0·05° | + 26° | +0·06° | + 32° | +0·08° | + 42° |
| | | 2 | +0·11 | + 58 | +0·13 | + 69 | +0·15 | + 80 | +0·17 | + 90 |
| | | 3 | +0·30 | +160 Max. | +0·33 | +176 Max. | +0·38 | +202 Max. | +0·45 | +240 Max. alkal. |
| | | 4 | +0·27 | +144 | +0·29 | +154 | +0·36 | +192 | +0·43 | +229 |
| | | 5 | +0·25 | +133 | +0·28 | +149 | +0·33 | +170 | +0·35 | +186 |
| | | 6 | +0·25 | +133 Min. | +0·27 | +144 Min. | +0·32 | +190 Min. | +0·35 | +186 Min. |
| | | 7 | +0·31 | +165 | +0·32 | +170 | +0·36 | +192 | +0·40 | +213 |
| | | 8 | +0·31 | +165 | +0·32 | +170 | +0·37 | +197 | +0·41 | +218 |
| | | 9 | +0·32 | +170 | +0·33 | +176 | +0·38 | +202 | +0·43 | +229 |
| | | 10 | +0·34 | +181 | +0·35 | +186 | +0·40 | +213 | +0·43 | +229 |

Tabelle 2.

$L$ = 1 dcm.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 0·5 | +0·03 | + 16 | +0·05 | + 26 | +0·06 | + 32 | +0·07 | + 37 |
| | | 1 | +0·05 | + 26 | +0·07 | + 37 | +0·08 | + 42 | +0·09 | + 48 |
| | | 1·5 | +0·10 | + 53 | +0·14 | + 74 | +0·15 | + 80 | +0·17 | + 90 |
| | | 2 | +0·17 | + 90 | +0·22 | +117 | +0·21 | +112 | +0·24 | +128 |
| | | 2·5 | +0·25 | +133 | +0·30 | +160 | +0·31 | +165 | +0·33 | +176 |
| | | 3 | +0·38 | +202 | +0·44 | +234 | +0·45 | +240 | +0·50 | +266 alkal. |
| | | 3·5 | Niederschlag | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | |
| | | 4·5 | +0·53 | +282 | +0·58 | +309 | +0·62 | +330 | +0·70 | +373 |
| | | 5 | +0·57 | +304 Max. | +0·60 | +320 Max. | +0·66 | +352 Max. | +0·77 | +410 Max. |
| | | 6 | +0·44 | +234 | +0·45 | +240 | +0·50 | +266 | +0·60 | +320 |
| | | 7 | +0·40 | +213 | +0·42 | +224 | +0·47 | +250 | +0·57 | +304 |
| | | 8 | +0·40 | +213 Min. | +0·42 | +224 Min. | +0·46 | +245 Min. | +0·57 | +304 Min. |
| | | 9 | +0·45 | +240 | +0·45 | +240 | +0·52 | +277 | +0·60 | +320 |
| | | 10 | +0·47 | +250 | +0·47 | +250 | +0·54 | +288 | +0·64 | +341 |

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{kb}$ | $[\alpha]_{kb}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tabelle 3.** | | | | | | | | | | | |
| I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm. | | | | | | | | | | | |
| II. 100 ccm = 1·506 g $NiSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_{20}$-norm. | | | | | | | | | | | |
| III. 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = 2-norm. | | | | | | | | | | | |
| 5 | 10 | 0·5 | } Niederschlag | | | | | | | | |
| | | 0·6 | | | | | | | | | |
| | | 0·75 | +0·11° | +293° (L=0·2 dcm) | +0·60° | +320° (L=1 dcm) | +0·71° | +378° (L=1 dcm) | +0·80° | +426° (L=1 dcm) | alkal. |
| | | 1 | 0·11 | 293 | 0·55 | 293 | 0·66 | 352 | 0·78 | 416 | |
| | | 1·25 | 0·10 | 266 | 0·55 | 293 | 0·67 | 357 | 0·77 | 410 | |
| | | 1·5 | 0·10 | 266 | 0·55 | 293 | 0·68 | 362 | 0·78 | 416 | |
| | | 1·75 | 0·11 | 293 | 0·59 | 314 | 0·68 | 362 | 0·81 | 432 | |
| | | 2·25 | 0·12 | 320 | 0·61 | 325 | 0·70 | 373 | 0·80 | 426 | |
| | | 5 | 0·14 | 373 | 0·67 | 357 | 0·78 | 416 | 0·78 | 464 | |
| **Tabelle 4.** | | | | | | | | | | | |
| I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm. | | | | | | | | | | | |
| II. 100 ccm = 1·506 g $NiSO_4 . 7H_2O$ = $^1/_{20}$-norm. | | | | | | | | | | | |
| III. 100 ccm = 0·78 g $NaOH$ = $^1/_5$-norm. | | | | | | | | | | | |
| $L$ = 1 dcm. | | | | | | | | | | | |
| 2·5 | 2·5 | 1 | +0·08° | + 85° | +0·09° | + 96° | +0·10° | +106° | +0·10° | +106° | |
| | | 2 | +0·32 | 341 Max. | 0·35 | 373 Max. | 0·37 | 394 Max | 0·38 | 405 Max. | alkal. |
| | | 3 | +0·16 | 170 | 0·18 | 192 | 0·20 | 213 | 0·29 | 309 | |
| | | 4 | +0·16 | 170 | 0·18 | 192 | 0·20 | 213 | 0·26 | 277 | |
| | | 5 | +0·16 | 170 Min. | 0·17 | 181 Min. | 0·20 | 213 Min. | 0·26 | 277 | |
| | | 6 | +0·18 | 192 | 0·20 | 213 | 0·21 | 224 | 0·23 | 245 Max. | |
| | | 7 | +0·19 | 202 | 0·21 | 224 | 0·25 | 266 | 0·31 | 330 | |
| | | 8 | +0·20 | 213 | 0·22 | 234 | 0·25 | 266 | 0·33 | 352 | |
| | | 9 | +0·22 | 234 | 0·25 | 266 | 0·28 | 298 | 0·33 | 352 | |
| **Tabelle 5.** | | | | | | | | | | | |
| $L$ = 1 dcm. | | | | | | | | | | | |
| 5 | 5 | 1 | +0·05 | + 53 | +0·07 | + 74 | +0·07 | + 74 | +0·08 | + 85 | |
| | | 2 | } Niederschlag | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | |
| | | 4 | 0·28 | 298 | 0·30 | 320 | 0·32 | 341 | 0·35 | 373 | alkal. |
| | | 5 | 0·24 | 256 | 0·26 | 277 | 0·30 | 320 | 0·34 | 362 | |
| | | 6 | 0·21 | 224 | 0·22 | 234 | 0·28 | 298 | 0·36 | 384 | |
| | | 8 | 0·27 | 288 | 0·26 | 277 | 0·30 | 320 | 0·36 | 384 | |
| | | 10 | 0·24 | 256 | 0·29 | 309 | 0·32 | 341 | 0·36 | 384 | |
| | | 12 | 0·23 | 245 | 0·28 | 298 | 0·32 | 341 | 0·37 | 394 | |
| **Tabelle 6.** | | | | | | | | | | | |
| $L$ = 1 dcm. | | | | | | | | | | | |
| 5 | 7·5 | 0·5 | +0·00 | ± 0 | +0·01 | + 10 | +0·02 | + 21 | +0·04 | + 42 | |
| | | 1 | +0·04 | 42 | 0·05 | 53 | 0·06 | 64 | 0·08 | 85 | |
| | | 2 | } Niederschlag | | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | | |
| | | 5 | 0·31 | +330 | 0·33 | 352 | 0·36 | 384 | 0·40 | 426 | alkal. |
| | | 6 | 0·29 | 309 | 0·32 | 341 | 0·36 | 384 | 0·45 | 480 | |
| | | 7 | 0·27 | 288 | 0·30 | 320 | 0·35 | 373 | 0·42 | 448 | |
| | | 8 | 0·29 | 309 | 0·32 | 341 | 0·36 | 384 | 0·42 | 448 | |
| | | 10 | 0·28 | 298 | 0·31 | 330 | 0·36 | 384 | 0·42 | 448 | |

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Tabelle 7. | | | | | | |
| | | | | | $L = 1$ dcm. | | | | | | |
| 2·5 | 10 | 1 | +0·09 | + 96 | +0·10 | +106 | +0·11 | +117 | +0·12 | +128 | |
| | | 1·5 | 0·19 | 202 | 0·22 | 234 | 0·23 | 245 | 0·25 | 266 | |
| | | 2 | } Niederschlag | | | | | | | | |
| | | 8 | | | | | | | | | |
| | | | | | III. 100 ccm = 7·8 g *NaOH*. | | | | | | |
| | | 1·5 | Niederschlag | | | | | | | | |
| | | 2 | 0·31 | 330 | 0·35 | 373 | 0·40 | 426 | 0·46 | 490 | alkal. |
| | | 3 | 0·31 | 330 | 0·35 | 373 | 0·40 | 426 | 0·48 | 512 | |
| | | 4 | 0·31 | 330 | 0·34 | 362 | 0·40 | 426 | 0·46 | 490 | |
| | | 5 | 0·31 | 330 | 0·36 | 384 | 0·41 | 437 | 0·46 | 490 | |
| | | 6 | 0·33 | 352 | 0·38 | 405 | 0·43 | 458 | 0·48 | 512 | |
| | | 7 | 0·33 | 352 | 0·38 | 405 | 0·43 | 458 | 0·48 | 512 | |

Aus diesen Beobachtungsreihen ergibt sich für alle vier Farben paralleles Ansteigen der Rotation auf Zusatz von wachsenden Mengen Alkalihydroxyd, gleiche Lage von Maximal- und Minimalpunkten und demnach anscheinend normale Rotationsdispersion. Die relativ geringe Drehungssteigerung, welche in den nickelreichern Lösungen, die mehr als 1 Atom Nickel in alkalischer Lösung enthalten, beobachtete, kann höchstwahrscheinlich auf die Existenz von kolloidal gelöstem Nickelhydroxyd zurückgeführt werden. Diese Lösungen scheiden übrigens auch beim Erwärmen das gelöste Hydroxyd leicht wieder aus.

Bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, dass steigende Mengen von Alkalihydroxyd, nachdem sie anfänglich eine starke Herabdrückung der beim Eintritt alkalischer Reaktion aufgetretenen starken Rechtsdrehung hervorgerufen, nach der Erreichung eines Minimalpunktes der Drehung doch wiederum ein Steigen der spezifischen Drehung hervorrufen. (Vgl. besonders die Tabellen 1, 2 und 4.)

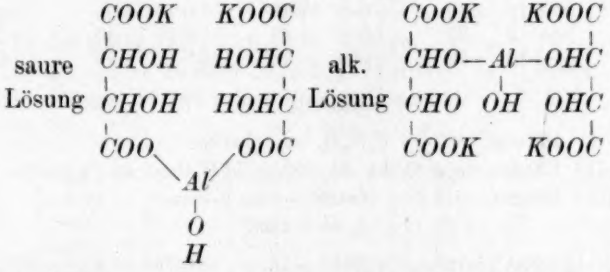
Mit steigender Verdünnung (vgl. die Tabellen 4 bis 7) treten erhebliche Änderungen in der Rotationsdispersion nicht auf, nur erscheinen die beobachteten Werte der spezifischen Drehung gegenüber den der konzentrierten Lösungen fast ausnahmslos erheblich grösser.

**Einwirkung alkalischer Aluminiumsalzlösung auf Weinsäure.**

Die Fähigkeit des Aluminiumoxydes, sich mit Basen und Säuren zu vereinigen, ist bekannt. Auch mit Weinsäure[1]) müssen solche, auch im festen Zustande bisher [abgesehen von einer sehr zweifelhaften An-

[1]) Thenard, Ann. de Chim. **38**, 30; Werther, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 385; vgl. Grossmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 542, 555 (1907).

gabe von Baudran[1])] noch nicht isolierte Komplexe in Lösung sicherlich vorhanden sein; denn auf genügenden Zusatz von Weinsäure zur Lösung von Aluminiumsalzen bewirkt weder $NaOH$, noch $Na_2CO_3$, noch $NH_3$ eine Fällung von $Al(OH)_3$. Die Tatsachen sind in der analytischen Chemie seit langem bekannt, und infolge der Existenz von komplexen Aluminiumalkalitartraten ist man genötigt, bei der quantitativen Bestimmung des Aluminiums die organische Säure vorher zu zerstören. Aus den polarimetrischen Versuchen ging auch ein rein chemisch bemerkenswertes Resultat hervor: Es liess sich nämlich mit Sicherheit nachweisen, dass die komplexen Aluminiumalkalitartrate nur 1 Atom *Al* auf 2 Mole Weinsäure enthalten und nicht, wie man zum Teil angenommen hat, Verbindungen, in denen 1 Atom *Al* auf 1 Atom Weinsäure kommt. Auf Zusatz von Alkalihydroxyd zu letztgenannten Lösungen bildet sich nur Natriumaluminat und neutrales Natriumtartrat. Ferner ist die Menge $NaOH$, welche in Lösungen, die auf 1 Atom *Al* 1 Mol Weinsäure enthalten, zur Lösung des anfangs ausfallenden Aluminiumhydroxydes verbraucht werden, viel grösser als in den Fällen, wo 2 Mole Weinsäure sich mit 1 Atom *Al* zu einer Komplexverbindung vereinigen, deren Konstitution bereits Treadwell[2]) wohl richtig als:




angenommen hat.

Aus den folgenden Beobachtungen ergibt sich, dass auf Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von zwei Molen Weinsäure und einem Mol $Al(NO_3)_3$ bereits in saurer Lösung eine erhebliche Drehungssteigerung auftritt, welche ein Maximum erreicht, um dann wiederum zu sinken. Ein zweites Maximum tritt in alkalischer Lösung auf und liegt in den Lösungen, welche zwei Mole Weinsäure auf ein Mol $Al(NO_3)_3$ enthalten, erheblich höher. Die Rotationsdispersion ist wie bei den meisten farblosen Lösungen normal.

[1]) Ann. Chim. Phys. **19**, 565 (1900); Jubelbd. f. 1900, 699.
[2]) Analyt. Chemie **1**, 77, 4. Aufl. 1906.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

## Tabelle 1.

I. 100 ccm = 0·75 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_{20}$-norm.
II. 100 ccm = 4·3181 g $Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$ = ca. $^1/_{20}$-norm.
III. 100 ccm = 0·772 g $NaOH$ = ca. $^1/_5$-norm.
$L$ = 2 dcm.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | | | +0·04° | +10° | +0·08° | +21° | +0·09° | +24° | +0·12° | +32° | |
| | 0·1 | | | +0·07 | +18 | +0·08 | +21 | +0·11 | +29 | +0·15 | +40 | |
| | 1 | | | +0·08 | +21 | +0·10 | +26 | +0·11 | +29 | +0·15 | +40 | |
| | 1·5 | | | +0·09 | +24 | +0·12 | +32 | +0·14 | +37 | +0·19 | +50 | |
| | 2 | | | +0·10 | +26 | +0·13 | +34 | +0·18 | +48 | +0·23 | +61 | |
| | 2·5 | | | +0·11 | +29 | +0·16 | +42 | +0·20 | +53 | +0·26 | +69 | |
| | 3 | | | +0·13 | +34 | +0·19 | +50 | +0·21 | +56 | +0·29 | +77 | |
| | 3·5 | | | +0·15 | +40 | +0·20 | +53 | +0·28 | +74 Max. | +0·32 | +85 | |
| | 4 | | 1 : 1 : 3·2 | +0·16 | +42 Max. | +0·21 | +56 Max. | +0·24 | +64 | +0·32 | +85 Max. | |
| | 4·5 | | | +0·14 | +37 | +0·18 | +48 | +0·21 | +56 | +0·28 | +74 | |
| | 5 | | | +0·10 | +26 | +0·11 | +29 | +0·14 | +37 | +0·19 | +50 | sauer |
| | 5·5 | | 1 : 1 : 4·4 | Niederschlag | | | | | | | | |
| | 10 | | | | | | | | | | | |
| | | | | III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. $^2/_1$-nor. | | | | | | | | |
| | 1 | | | Niederschlag | | | | | | | | alkal. |
| | 1·25 | | | +0·15 | +40 | +0·18 | +48 | +0·20 | +53 | +0·25 | +66 | |
| | 1·5 | | | +0·12 | +32 | +0·17 | +45 | +0·18 | +48 | +0·20 | +53 | |
| | 2 | | | +0·12 | +32 | +0·17 | +45 | +0·19 | +50 | +0·21 | +56 | |
| | 3 | | | +0·12 | +32 | +0·16 | +42 | +0·17 | +45 | +0·23 | +61 | |
| | 5 | | | +0·12 | +32 | +0·16 | +42 | +0·17 | +45 | +0·22 | +58 | |

## Tabelle 2.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 40·912 g $Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.
$L$ = 2 dcm.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5 | | | +0·51° | +13° | +0·59° | +15° | +0·72° | +19° | +0·82° | +21° | |
| | 0·1 | | | +0·50 | +13 | +0·60 | +16 | +0·73 | +19 | +0·85 | +22 | |
| | 0·5 | | | +0·56 | +14 | +0·68 | +18 | +0·89 | +23 | +1·02 | +27 | |
| | 0·75 | | | +0·61 | +16 | +0·75 | +20 | +0·97 | +25 | +1·13 | +30 | |
| | 1 | | | +0·65 | +17 | +0·81 | +21 | +1·05 | +28 | +1·23 | +32 | |
| | 1·25 | | | +0·72 | +19 | +0·90 | +24 | +1·20 | +32 | +1·39 | +37 | |
| | 1·5 | | | +0·77 | +20 | +0·95 | +25 | +1·28 | +34 | +1·52 | +40 | |
| | 2 | | | +0·96 | +25 | +1·20 | +32 | +1·56 | +41 | +1·88 | +50 | |
| | 3 | | 1 : 1 : 2·4 | +1·04 | +27 | +1·32 | +35 | +1·85 | +49 | +2·18 | +58 | sauer |
| | 5 | | 1 : 1 : 4 | Niederschlag | | | | | | | | |
| | 10 | | | | | | | | | | | |

In Lösungen, welche mehr als zwei Mole Weinsäure auf ein Atom Aluminium enthalten (vgl. Tabelle 5), tritt nur eine einmalige Zunahme der spezifischen Drehung mit einem Maximum in alkalischer Lösung auf. Zu einer Ausfällung von Aluminiumhydroxyd in schwach alkalischer Lösung kommt es in solchen Lösungen überhaupt nicht.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{Ab}$ | $[\alpha]_{Ab}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Tabelle 3.

$L$ = 1 dcm.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2·5 | | | +0·25° | +13° | +0·30° | +16° | +0·37° | + 19° | +0·42° | + 22° |
| | | 1 | | +0·33 | +17 | +0·41 | +21 | +0·53 | + 28 | +0·68 | + 26 |
| | | 2 | | +0·46 | +24 | +0·55 | +29 | +0·76 | + 40 | +0·96 | + 51 |
| | | 3 | 2 : 1 : 4·8 | +0·50 | +26 Max. | +0·62 | +33 Max. | +0·84 | + 44 Max. | +1·10 | + 58 Max. |
| | | 3·5 | | +0·45 | +24 | +0·56 | +29 | +0·80 | + 42 | +0·97 | + 51 |
| | | 4 | | +0·41 | +21 | +0·50 | +26 | +0·70 | + 37 | +0·90 | + 48 |
| | | 4·5 | | +0·38 | +20 | +0·45 | +24 | +0·61 | + 32 | +0·79 | + 42 |
| | | 5 | 2 : 1 : 8 | Niederschlag | | | | | | | schwach alkal. |
| | | 6 | | +0·67 | +35 | +0·84 | +44 | +1·16 | + 61 | +1·45 | + 77 |
| | | 6·25 | | +0·96 | +51 | +1·20 | +64 | +1·62 | + 86 | +1·98 | +105 |
| | | 6·4 | | +1·04 | +55 | +1·23 | +65 | +1·74 | + 92 | +2·09 | +111 |
| | | 6·5 | | +1·20 | +64 | +1·52 | +81 | +2·06 | +109 | +2·57 | +137 |
| | | 7 | 2 : 1 : 11·2 | +1·27 | +67 Max. | +1·61 | +85 Max. | +2·13 | +113 Max. | +2·63 | +140 Max. |
| | | 7·5 | | +1·06 | +56 | +1·32 | +70 | +1·80 | + 96 | +2·27 | +121 |
| | | 8 | | +0·90 | +48 | +1·13 | +60 | +1·50 | + 80 | +1·85 | + 98 |
| | | 8·5 | | +0·82 | +43 | +1·02 | +54 | +1·35 | + 72 | +1·62 | + 86 |
| | | 9 | | +0·76 | +40 | +0·93 | +49 | +1·26 | + 67 | +1·55 | + 82 |
| | | 10 | | +0·73 | +38 | +0·87 | +46 | +1·16 | + 61 | +1·38 | + 73 |
| | | 12 | | +0·70 | +37 | +0·85 | +45 | +1·12 | + 59 | +1·30 | + 69 |

Tabelle 4.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 39·204 g $Al_2(NO_3)_6 . 18\,H_2O$ = ca. $^1/_3$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.
$L$ = 1 dcm.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 1·5 | | | +0·17° | +15° | +0·20° | +17° | +0·26° | + 23° | +0·30° | + 26° |
| | | 0·5 | | +0·22 | +19 | +0·29 | +25 | +0·35 | + 31 | +0·43 | + 38 |
| | | 1 | | +0·31 | +27 | +0·36 | +32 | +0·45 | + 40 | +0·57 | + 50 |
| | | 1·5 | | +0·36 | +32 | +0·43 | +38 | +0·57 | + 50 | +0·69 | + 61 |
| | | 2 | 2 : 1 : 5·3 | +0·37 | +32 Max. | +0·45 | +40 Max. | +0·63 | + 56 Max. | +0·80 | + 71 Max. |
| | | 2·5 | | +0·32 | +28 | +0·38 | +33 | +0·52 | + 46 | +0 64 | + 56 |
| | | 2·75 | | +0·28 | +24 | +0·33 | +29 | +0·46 | + 40 | +0·56 | + 49 |
| | | 3 | | +0·41 | +36 | +0·47 | +41 | +0·62 | + 55 | +0·77 | + 68 |
| | | 3·5 | 2 : 1 : 9 | Niederschlag | | | | | | | |
| | | 3·75 | | +0·67 | +59 | +0·78 | +69 | +1·04 | + 92 | +1·24 | +110 alkal. |
| | | 4 | 2 : 1 : 10·6 | +0·80 | +71 Max. | +0·98 | +87 Max. | +1·34 | +119 Max. | +1·62 | +144 Max. |
| | | 4·25 | | +0·70 | +62 | +0·86 | +76 | +1·17 | +104 | +1·40 | +124 |
| | | 4·5 | | +0·62 | +55 | +0·73 | +64 | +0·97 | + 86 | +1·17 | +104 |
| | | 5 | | +0·47 | +41 | +0·56 | +49 | +0·73 | + 64 | +0·90 | + 80 |
| | | 6 | | +0·40 | +35 | +0·48 | +42 | +0·64 | + 56 | +0·78 | + 69 |
| | | 8 | | +0·40 | +35 | +0·48 | +42 | +0·64 | + 56 | +0·70 | + 62 |
| | | 10 | | +0·39 | +34 | +0·46 | +40 | +0·61 | + 54 | +0·70 | + 62 |

Werden dagegen Lösungen, welche auf ein Mol Weinsäure zwei Atome Aluminium enthalten, mit Natronlauge zersetzt, so tritt ein ziemlich umfangreiches Ausfällungsgebiet auf (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 5.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 40·912 g $Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Rohrlänge | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 1 | 1 | $L$ = 2 dcm | +0·67° | +17° | +0·82° | +21° | +1·07° | +28° | +1·27° | +33° |
| | | 2 | | +0·72 | +19 | +0·90 | +24 | +1·20 | +32 | +1·43 | +38 |
| | | 3 | | +0·84 | +22 | +1·05 | +28 | +1·36 | +36 | +1·65 | +44 |
| | | 4 | | +1·33 | +35 | +1·68 | +44 | +2·35 | +62 | +2·85 | +76 alkal. |
| | | 5 | $L$ = 2 dcm | +0·73 | +38 Max. | +0·90 | +48 Max. | +1·20 | +64 Max. | +1·47 | +78 Max. |
| | | 6 | | +0·64 | +34 | +0·82 | +43 | +1·06 | +56 | +1·24 | +66 |
| | | 7 | | +0·62 | +33 | +0·76 | +40 | +1·01 | +53 | +1·22 | +65 |
| | | 10 | | +0·59 | +31 | +0·74 | +39 | +0·95 | +50 | +1·15 | +61 |
| | | 14 | | +0·56 | +29 | +0·70 | +37 | +0·90 | +48 | +1·08 | +57 |

Tabelle 6.

I. 100 ccm = 7·5 g $C_4H_6O_6$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 40·912 g $Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.
$L$ = 1 dcm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | | +0·04° | +10° | +0·06° | +16° | +0·08° | +21° | +0·10° | +26° |
| | | 0·2 | Niederschlag | | | | | | | |
| | | 4·5 | | | | | | | | |
| | | 5 | 0·13 | 34 | 0·16 | 42 | 0·19 | 50 | 0·25 | 66 alkal. |
| | | 8 | 0·10 | 26 | 0·14 | 37 | 0·16 | 42 | 0·23 | 61 |
| | | 10 | 0·10 | 26 | 0·14 | 37 | 0·16 | 42 | 0·23 | 61 |
| | | 15 | 0·10 | 26 | 0·14 | 37 | 0·15 | 40 | 0·18 | 48 |

Bei solchen Lösungen ergibt die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens nichts Wesentliches über den Verlauf der in der Lösung sich abspielenden Reaktionen, da die spezifischen Drehungswerte nur unerheblich über den Werten neutraler Tartratlösungen liegen. Wahrscheinlich enthalten derartige Lösungen im wesentlichen auch nur optisch aktives Natriumtartrat neben für die Drehung ziemlich belanglosem Alkalialuminat, und die Drehungsverminderung in starker Alkalikonzentration ist die gleiche, wie bei aluminiumfreien alkalischen Tartratlösungen.

Was den Wert der Maximaldrehungen anbetrifft, so ist er in hohem Grade abhängig von dem Molekularverhältnis zwischen Aluminium und Weinsäure. Die stärkste Ablenkung ist, wie erwähnt, immer dann zu beobachten, wenn ein Atom Aluminium mit zwei Mol. Weinsäure, wie in Tabelle 3 und 4, gelöst ist. Nach dem Verlauf der spe-

zifischen Rotation wird man jedenfalls zu der Annahme von mindestens zwei verschiedenen Komplextypen in sauren und in alkalischen Lösungen geführt[1]).

**Einwirkung alkalischer Ferrisalzlösungen auf Weinsäure.**

Auch Ferrisalze besitzen die Fähigkeit, mit Weinsäure in alkalischer Lösung komplexe Verbindungen zu bilden, die manche Ähnlichkeit mit den Aluminiumtartraten aufweisen, jedoch bezüglich ihrer Beständigkeit in wässeriger Lösung wesentlich von diesen abweichen. Analogie besteht zunächst darin, dass keine Ausfällung von $Fe(OH)_3$ und vollständige konstante Komplexbildung stattfindet, wenn ein Atom *Fe* auf zwei Mole $C_4H_6O_6$ gelöst ist. Jedoch kommt diesen Verbindungen nicht, wie dies beim *Al* der Fall war, die grösste spezifische Rotation zu, sondern den Lösungen, in welchen die Substanzen im Verhältnis gleicher Molekularmengen vereinigt sind. Man darf daher wohl annehmen, dass auch die letztern komplexe Ferritartrate enthalten. Diese zeigen sich, nach dem chemischen Verhalten und der Drehungsgrösse zu urteilen, in saurer Lösung von verschiedener Natur, was teilweise so zu erklären ist, dass die Komplexe ähnlich wie die Ferrisalze in Lösung mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten sind, je nachdem, ob grösserer Gehalt an Säure oder Alkali vorliegt. Die sauern, gelbbraun gefärbten Lösungen zeigen sich als äusserst unbeständig und scheiden nach kurzer Zeit Eisenhydroxyd aus. Die schwach sauern oder alkalischen Lösungen hingegen, die man durch Lösung des Niederschlages bei genügendem Zusatz von Natronlauge erhält, weisen grosse Beständigkeit und die dunkelrotbraune Farbe des kolloidal gelösten, hydrolysierten Ferrisalzes auf. Die höchstmögliche Löslichkeit von Eisen bei Anwesenheit von einem Mol $C_4H_6O_6$ beschränkt sich wie beim *Al* auf zwei Atome, und es ergeben sich dann nur die letztgenannten alkalischen Lösungen.

Die folgenden Tabellen geben ein Bild von dem optischen Verhalten dieser verschiedenen Eisenweinsäurelösungen. Die intensive Färbung liess nur genaue Messungen für die roten und gelben Strahlen zu, während man sich bei den grünen und blauen mit qualitativen Versuchen begnügen musste. Die ersten Beobachtungsreihen beziehen sich auf Lösungen, bei welchen die Konzentration unter Beibehaltung des äquimolekularen Mengenverhältnisses wechselt (vgl. Tabelle 1—4).

[1]) Eine Verbindung $COOAlOH.(CH(OH))_2.COONH_4$ ist übrigens neuerdings von J. Hanuš und O. Quadrat, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 306 (1909), und in festem Zustand isoliert worden.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tabelle 1.** | | | | | | | | | |
| I. 100 ccm = 17·43 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| II. 100 ccm = 20·5232 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| III. 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | | | | | |
| 2 | 2 | | | + 1·19° | + 128° | ($L$-1 dcm) | + 1·58° | + 170° | ($L$-1 dcm) |
| | | 0·2 | | 1·22 | 131 | Max. | 1·63 | 175 | Max. |
| | | 0·4 | | 1·12 | 120 | | 1·42 | 153 | |
| | | 0·5 | | 0·98 | 105 | | 1·20 | 129 | |
| | | 0·6 | | Niederschlag | | | | | |
| | | 0·7 | | | | | | | |
| | | 0·8 | 1 : 1 : 1·6 | 0·60 | 64 | | 0·71 | 76 | |
| | | 1 | | 0·69 | 74 | | 0·81 | 87 | |
| | | 1·1 | | 0·73 | 78 | | 0·88 | 94 | |
| | | 1·25 | 1 : 1 : 2·5 | 0·76 | 81 | Max. | 0·92 | 99 | alkal. |
| | | 1·5 | | 0·14 | 75 | ($L$-0·2 dcm) | 0·19 | 102 | Max. ($L$-0·2 dcm) |
| | | 2 | | 0·12 | 64 | | 0·17 | 91 | |
| | | 3 | | 0·11 | 59 | | 0·16 | 86 | |
| | | 5 | | 0·10 | 53 | | 0·14 | 75 | |
| **Tabelle 2.** | | | | | | | | | |
| I. 100 ccm = 14·1 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| II. 100 ccm = 13·432 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | | | | | |
| 2 | 3 | | | + 1·02° | + 136° | ($L$-1 dcm) | + 1·39° | + 185° | ($L$-1 dcm) |
| | | 0·1 | | 1·08 | 144 | | 1·40 | 186 | |
| | | 0·2 | | Niederschlag | | | | | |
| | | 1·1 | | | | | | | |
| | | 1·2 | 1 : 1 : 2·4 | 0·10 | 66 | ($L$-0·2 dcm) | 0·68 | 90 | alkal. |
| | | 1·5 | | 0·10 | 66 | Max. | 0·14 | 93 | ($L$-0·2 dcm) Max. |
| | | 2 | | 0·07 | 46 | | 0·10 | 66 | |
| | | 2·5 | | 0·05 | 33 | | 0·09 | 60 | |
| | | 5 | | 0·05 | 33 | | 0·08 | 53 | |
| **Tabelle 3.** | | | | | | | | | |
| I. 100 ccm = 14·1 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| II. 100 ccm = 20·2 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = $^1/_2$-norm. | | | | | | | | | |
| III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | | | | | |
| 3 | 3 | | | + 1·66° | + 147° | ($L$-1 dcm) | + 2·07° | + 184° | ($L$-1 dcm) |
| | | 0·1 | | 1·70 | 151 | | 2·10 | 186 | |
| | | 0·15 | | 1·74 | 154 | Max. | 2·19 | 194 | Max. |
| | | 0·25 | | Erst klare Lösung, nach kurzer Zeit Trübung und | | | | | |
| | | 1 | | Niederschlag | | | | | |
| | | 1·25 | 1 : 1 : 1·6 | 1·09 | 96 | | 1·23 | 109 | |
| | | 1·5 | | 1·11 | 98 | | 1·24 | 110 | |
| | | 1·6 | | 1·12 | 99 | Max. | 1·24 | 110 | Max. |
| | | 1·75 | 1 : 1 : 2·3 | 1·07 | 95 | | 1·18 | 104 | alkal. |
| | | 2 | | 0·21 | 93 | ($L$-0·2 dcm) | 0·23 | 102 | ($L$-0·2 dcm) |
| | | 3 | | 0·19 | 84 | | 0·21 | 93 | |
| | | 5 | | 0·18 | 80 | | 0·20 | 88 | |

Tabelle 4.

I. 100 ccm = 14·1 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 13·432 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_3$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 6 | 0·5 | | + 2·12° | + 141° (*L*-1 dcm) | + 2·70° | + 180° (*L*-1 dcm) | |
| | | 1 | | Klare Lösung, die sich sofort trübt. Es fällt Niederschag. | | | | |
| | | 2 | 1 : 1 : 2 | 0·28 | 93 (*L*-0·2 dcm) | 1·44 | 96 | |
| | | 3 | 1 : 1 : 3 | 0·30 | 100 Max. | 0·35 | 116 | Max. (*L*-0·2 dcm) alkal. |
| | | 4 | | 0·29 | 96 | 0·33 | 110 | |
| | | 5 | | 0·26 | 86 | 0·31 | 103 | |
| | | 10 | | 0·24 | 80 | 0·28 | 93 | |

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich bei verschiedener Konzentration der Lösung ein analoger Verlauf der Zahlenwerte der spezifischen Drehung.

Es findet allgemein mit steigender Menge von $NaOH$ Zunahme und Verminderung der Rechtsdrehung statt, und zwar treten wie beim Aluminium Maximalpunkte auf, von denen der erste in saurer, der zweite in alkalischer Lösung liegt.

Anders liegen die Verhältnisse dagegen, sobald die Lösungen zwei Atome Eisen auf 1 Mol Weinsäure enthalten. Denn hier bewirkt ein einziger Tropfen Alkalihydroxyd zur Lösung des Seignettesalzes und des Ferrihydrates die Ausfällung von Eisenhydroxyd und nur bei Anwesenheit von überschüssigem Alkalihydroxyd geht das Eisenhydroxyd kolloidal in Lösung. Bezüglich der Rotation der Dispersion weisen die Lösungen keine erhebliche Verschiedenheit gegenüber den oben erwähnten auf, auch hier bewirkt ein Überschuss von Natronlauge eine erhebliche Verminderung der spezifischen Drehung. Es wurden bisher nur ganz wenige Messungen in diesen sehr dunkeln Lösungen ausge-

Tabelle 5.

I. 100 ccm = 14·1 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = $^1/_2$-norm.
II. 100 ccm = 14·432 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_3$-norm.
III. 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm.

| I. | II. | III. | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | | | + 0·58° | + 154° | + 0·80° | + 213° L-1 dcm | |
| | | 0·1 | | Klare Lösung, die sich bald trübt | | | | |
| | | 0·2 | | Niederschlag | | | | |
| | | 1·5 | 1 : 2 : 6 | + 0·01 | + 13 | + 0·07 | + 93 (L-0·2 dcm) | alkal. |
| | | 3 | | ± 0·00 | ± 0 | + 0·04 | + 53 | |
| | | 10 | | ± 0·00 | ± 0 | + 0·04 | + 53 | |

führt, die im folgenden wiedergegeben sind. Es dürfte sich jedenfalls empfehlen, an Stelle des Seignettesalzes auch einmal von der freien Weinsäure auszugehen und vor allem an Stelle von Alkalihydroxyd Ammoniak zu verwenden.

Endlich wurden noch einige Lösungen untersucht, die einen Überschuss an Weinsäure enthielten.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | Molekularverhältnis | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tabelle 6.** | | | | | | | | |
| | | I. | 100 ccm = 17·43 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | |
| | | II. | 100 ccm = 20·5232 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | |
| | | III. | 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | |
| 5 | 2·5 | 0·25 | | + 0·80° | + 34° | + 0·94° | + 40° | (L-1 dcm) |
| | | 0·5 | | + 0·90 | + 38 | + 1·04 | + 44 | |
| | | 1 | | + 1·14 | + 49 | + 1·34 | + 57 | |
| | | 1·5 | | + 1·40 | + 60 | + 1·69 | + 72 | |
| | | 2 | 2 : 1 : 3·2 | + 0·42 | + 90 | (L-0·2 dcm) | + 2·53 | + 109 alkal. |
| | | 2·5 | | + 0·44 | + 94 | | + 0·53 | + 114 (L-0·2 dcm) |
| | | 3 | | + 0·45 | + 97 | | + 0·53 | + 114 |
| | | 3·5 | 2 : 1 : 5·6 | + 0·45 | + 97 Max. | | + 0·53 | + 114 Max. |
| | | 5 | | + 0·45 | + 97 | | + 0·53 | + 114 |
| | | 10 | | + 0·42 | + 90 | | + 0·50 | + 107 |
| **Tabelle 7.** | | | | | | | | |
| | | I. | 100 ccm = 14·1 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = $^1/_2$-norm. | | | | | |
| | | II. | 100 ccm = 20·2 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = $^1/_2$-norm. | | | | | |
| | | III. | 100 ccm = 7·72 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | |
| 3 | 1·5 | | | + 0·71° | + 63° | + 0·83° | + 73° | (L-1 dcm |
| | | 0·25 | | + 0·58 | + 51 | + 0·66 | + 58 | |
| | | 0·5 | | + 0·62 | + 55 | + 0·73 | + 64 | |
| | | 0·75 | | + 0·77 | + 68 | + 0·89 | + 79 | |
| | | 0·9 | 2 . 1 : 2·4 | + 0·87 | + 77 | + 1·04 | + 92 | alkal. |
| | | 1 | 2 : 1 : 2·6 | + 0·94 | + 83 Max. | + 1·09 | + 96 Max. | |
| | | 1·25 | | + 0·18 | + 80 | + 0·21 | + 93 | (L-0·2 dcm) |
| | | 1·5 | | + 0·17 | + 75 | + 0·20 | + 88 | |
| | | 2 | | + 0·15 | + 66 | + 0·19 | + 84 | |
| | | 3 | | + 0·12 | + 53 | + 0·16 | + 71 | |
| | | 5 | | + 0·13 | + 57 | + 0·15 | + 66 | |
| **Tabelle 8 (Lösungen).** | | | | | | | | |
| | | I. | 100 ccm = 17·43 g $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ = ca. $^1/_2$-norm. | | | | | |
| | | II. | 100 ccm = 2·0532 g $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ = ca. $^1/_{20}$-norm. | | | | | |
| | | III. | 100 ccm = 7·8 g $NaOH$ = ca. 2-norm. | | | | | |
| 2·5 | 5 | | | + 0·39° | + 33° | + 0·48° | + 41° | (L-1 dcm) |
| | | 0·25 | | + 0·45 | + 38 | + 0·57 | + 49 | |
| | | 0·5 | 5 : 1 : 4 | + 0·73 | + 62 | + 0·98 | + 84 | alkal. |
| | | 1 | 5 : 1 : 8 | + 0·76 | + 65 Max. | + 0·98 | + 84 | Max. |
| | | 2 | | + 0·70 | + 60 | + 0·91 | + 78 | |
| | | 3 | | + 0·65 | + 56 | + 0·85 | + 73 | |
| | | 5 | | + 0·64 | + 55 | + 0·84 | + 72 | |
| | | 10 | | + 0·60 | + 51 | + 0·75 | + 64 | |

Der wesentlich abweichende Verlauf der erhaltenen Rotationswerte und die verschiedene Farbe der Ferrialkalitartrate, vor allem in saurer und alkalischer Lösung, dürfen wohl ebenfalls ihre Erklärung darin finden, dass es verschiedene optisch aktive Komplexionen, welche dreiwertiges Eisen und Weinsäure gleichzeitig enthalten, gibt. Leider liegen die Verhältnisse hinsichtlich der chemischen Charakterisierung dieser Verhältnisse wegen der gerade bei den Ferrisalzen ausgesprochenen Neigung zur Hydrolyse und der partiellen Bildung kolloidaler Lösungen, wenigstens in den alkalischen Lösungen, besonders ungünstig[1]), so dass erst weitere Studien hier mehr Aufklärung bringen werden.

Im Anschluss an diese Untersuchungen der komplexen Tartrate wurden auch einige Versuche unternommen, um die Bildung von Komplexsalzen des Aluminiums, Eisens und des Chroms mit Mannit kennen zu lernen.

Alkalische Aluminiumsalzlösung erhöhte jedoch die an und für sich äusserst schwache spezifische Drehung des Mannits nur wenig, und in gleicher Weise verhielten sich auch die Ferrisalze, so dass auf Wiedergabe der einzelnen Werte hier verzichtet werden kann. Unterschiede bestanden nur darin, dass die Drehung des Mannits durch Aluminiumsalze nach links, durch Ferrisalze dagegen nach rechts abgelenkt wurden.

Viel erheblicher dagegen zeigte sich die Wirkung von alkalischer Chromisalzlösung auf Mannit. Vor allem trat hier wiederum anomale Rotationsdispersion auf[2]).

Die spezifische Drehung des Mannits erweist sich, wie die folgende Tabelle zeigt, in hohem Grade abhängig von dem Gehalt der Lösung an Chromisalz. Auch finden wir hier wiederum die Erscheinung der Drehungsumkehrung.

Die spezifischen Drehungswerte würden noch wahrscheinlich erheblich höher sein, falls man stärkere Konzentrationen untersuchen könnte. Doch ist die Beobachtung für grünes Licht bereits bei einer 0·4%igen, für blaues bei einer 1%igen und selbst für gelbes bei einer Lösung, welche mehr als 2·25% Chromsalz enthält, ausgeschlossen. Überhaupt erschwert die intensive Farbe dieser Lösungen die Ablesung ungemein, wozu noch die Tatsache kommt, dass eine scharfe Einstellung

[1]) Vgl. auch Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 323 (1909).

[2]) Über die Rotationsdispersion chromhaltiger Tartratlösungen mit anomaler Rotationsdispersion hat bereits Cotton [Ann. Chim. Phys. [4] 8, 406 ff. (1896)] berichtet.

Tabelle VIII.

I. 100 ccm = 4·55 g $C_6H_{14}O_6$ = $^1/_4$-norm.
II. 100 ccm = 2 g $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$ = $^1/_{20}$-norm.
III. 100 ccm = 7·7 g $NaOH$ = ca. 2-norm.

| I. ccm | II. ccm | III. ccm | $\alpha_r$ | $[\alpha]_r$ (L-0·2dcm) | $\alpha_D$ | $[\alpha]_D$ (L-0·1dcm) | $\alpha_g$ | $[\alpha]_g$ (L-0·2dcm) | $\alpha_{hb}$ | $[\alpha]_{hb}$ (L-0·2dcm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 2 | 0·25 | — 0·04° | — 43° | + 0·15° | + 32° | + 0·07° | + 76° | + 0·08° | + 87° |
| | | 1 | — 0·05 | — 54 | + 0·12 | + 26 | + 0·10 | + 109 | + 0·11 | + 120 |
| | | 2 | — 0·06 | — 65 | + 0·08 | + 17 | + 0·12 | + 131 | + 0·13 | + 142 |
| | | 5 | — 0·05 | — 54 | + 0·07 | + 15 | + 0·12 | + 131 | + 0·12 | + 131 |
| | | | | | | (L-0·2dcm) | | | | |
| 2 | 4 | 0·5 | — 0·09 | — 98 | + 0·15 | + 164° | + 0·13 | + 142 | + 0·18 | + 197 |
| | | 1 | — 0·10 | — 109 | + 0·15 | + 164 | + 0·14 | + 153 | + 0·18 | + 197 |
| | | 3 | — 0·10 | — 109 | + 0·12 | + 131 | + 0·18 | + 197 | + 0·19 | + 208 |
| | | 5 | — 0·10 | — 109 | + 0·11 | + 120 | + 0·18 | + 197 | + 0·19 | + 208 |
| 2 | 8 | 1 | — 0·16 | — 175 | + 0·18 | + 197 | Nicht messbar | | + 0·20 | + 219 |
| | | 2 | — 0·17 | — 186 | + 0·18 | + 197 | | | + 0·20 | + 219 |
| | | 3 | — 0·15 | — 164 | + 0·16 | + 175 | | | + 0·25 | + 274 |
| | | 4 | — 0·13 | — 142 | + 0·16 | + 175 | | | + 0·21 | + 230 |
| 2 | 10 | 1·5 | — 0·18 | — 197 | + 0·12 | + 131 | | | + 0·28 | + 307 |

des Gesichtsfeldes durch die hier besonders auftretenden Farbendifferenzen sehr erschwert wird. Die in dieser Tabelle angegebenen Werte besitzen deshalb nur annähernde Genauigkeit.

Zur Ausführung dieser Untersuchungen, die nach verschiedenen Richtungen, besonders hinsichtlich des Einflusses von Ammoniak an Stelle von Alkalihydroxyd, und auf die untersuchten und andere farbige Komplexsalze und ihre Rotationsdispersion ausgedehnt werden sollen, standen Mittel aus der Jagorstiftung zu Berlin in höchst dankenswerter Weise zur Verfügung.

Berlin, Institut für Zuckerindustrie.
Dezember 1909.

# Die Dissociation von *HBr* und *HJ* bei hohen Temperaturen. II.

Von

**Kurt Vogel v. Falckenstein.**

(Eingegangen am 7. 2. 10.)

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1]) einige Versuche über die Dissociation von $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$ und $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ veröffentlicht.

Beide Säuren haben die Eigenschaft, mit wachsender Temperatur fortschreitend in ihre Elemente zu zerfallen.

Durch eine statische Methode (Diffusion des $H_2$ in eine ausgepumpte Platinbirne) wurde der Partialdruck des durch die Dissociation entstandenen Wasserstoffes direkt gemessen. Um diesen Wasserstoff zu bilden, war die doppelte Menge Halogenwasserstoff zerfallen. Sie wurde prozentual als Dissociationsgrad $\alpha$, resp. $\beta$ bezeichnet.

Der Zerfall des *HBr* ergab folgende Resultate:

$\alpha$ für $t =$ $1024^0 : 0{\cdot}50\,\%$
$1108^0 : 0{\cdot}73\,\%$
$1222^0 : 1{\cdot}08\,\%$

Ebenso wurde gefunden für *HJ*:

$\beta$ für $t =$ $1022^0 : 32{\cdot}9\,\%$
$1217^0 : 37{\cdot}55\,\%$

Zur Zeit der Einsendung der erst im November 1909 erfolgten Veröffentlichung I lag die inzwischen von Prof. Nernst angestellte Berechnung des thermodynamischen Verhaltens von *HBr* und *HJ*[2]) noch nicht vor.

An dieser Stelle möchte ich nicht näher auf die Begründung der von Nernst mit Hilfe seines Wärmetheorems aufgestellten Formeln eingehen. Ich will nur die Übereinstimmung seiner rechnerisch erlangten Resultate mit meinen Messungen, sowie mit denen der andern Autoren, die auf demselben Gebiete gearbeitet haben, dartun.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 270—280 (1909).

[2]) Z. f. Elektroch. **18**, 687—691 (1909).

Für das Bromwasserstoffgleichgewicht wurde von Nernst die Formel berechnet[1]):

$$\log K = -\frac{5223}{T} + 0{\cdot}553 \log T - 2{\cdot}72,$$

indem er nach Thomsen $Q = 24200$ für $T = 290$ setzt.

Hierbei bedeutet:

$$K = \frac{[H_2] \cdot [Br_2]}{[HBr]^2} = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1-\alpha)^2}.$$

Diese Gleichung zeigt Übereinstimmung mit den Messungen von Bodenstein und Geiger[2]). Auch die von mir in meiner ersten Veröffentlichung zitierte Habersche Berechnung[3]) geht von diesen Versuchen aus, die sich mit der Messung der E. K. der Kette:

$$Br_2 — HBr — H_2$$

bei $t = 30°$ beschäftigen.

Praktisch ergeben die Formeln von Nernst und Haber für meine Temperaturen dasselbe Resultat.

Die Dissociation von *HBr*.

| $t$ | $T$ absolute Temperatur | $\alpha$ gefunden | $\alpha$ berechnet nach *Nernst* | $\alpha$ berechnet nach *Haber* |
|---|---|---|---|---|
| 1024° | 1297° | 0·50 % | 0·61 % | 0·63 % |
| 1108 | 1381 | 0·73 | 0·84 | 0·84 |
| 1222 | 1495 | 1·08 | 1·16 | 1·15 |

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, befinden sich Versuch und Berechnung in guter Übereinstimmung. Bei einer Differenz der Versuchstemperaturen von weit mehr als 1000° ordnen sich sowohl die Bodenstein-Geigerschen als meine eigenen Messungen derselben Gleichung unter.

Wieweit die an und für sich sehr geringen entstandenen Mengen von $Br_2$ nach der Formel $Br_2 \rightarrow 2Br_2$ weiter zerfallen, lässt sich bei der Kleinheit der gefundenen Werte nicht beurteilen.

Aus dem Gesagten ist zu ersehen, dass die Nernstsche Berechnung für Bromwasserstoff nichts wesentlich Neues ergeben hat.

Ganz anders verhält es sich mit dem *HJ*-Gleichgewicht.

Für dieses lag bis jetzt keine brauchbare Formulierung vor.

Im Jahre 1899 sind Dissociationsmessungen von Bodenstein

[1]) Z. f. Elektroch. **18**, 691 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 70 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 278 (1909).

zwischen $t = 280$ und $520^0$ ausgeführt worden[1]). Ausserdem wurde in neuerer Zeit die E. K. der Kette:

$$J_2—HJ—H_2$$

von Stegmüller bei $t = 32$ bis $82^0$ untersucht[2]).

Bis jetzt schienen diese beiden voneinander unabhängigen Arbeiten sich zu widersprechen.

Durch die Formel von Nernst ist eine befriedigende Übereinstimmung erreicht worden.

Er berechnet[3]):

$$\log K = -\frac{540{\cdot}4}{T} + 0{\cdot}503 \log T - 2{\cdot}35\,.$$

Hierbei ist: $$K = \frac{[H_2]\,.\,[J_2]}{[HJ]^2} = \frac{\beta^2}{4\,.\,(1-\beta)^2}\,.$$

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der Bodensteinschen Werte mit den meinigen unter Zugrundelegung obiger Formel.

Die Dissociation von *HJ*.

| $t$ | $T$ absolute Temperatur | $\beta$ berechnet nach *Nernst* | $\beta$ gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| 327° | 600° | 19·1 % | 18·9 % | *Bodenstein* |
| 427 | 700 | 22·2 | 21·5 | „ |
| 527 | 800 | 24·9 | 24·7 | „ |
| 1022 | 1295 | 33·3 | 32·9 | vom Verfasser |
| 1217 | 1490 | 35·6 | 37·5 | „ „ |

Bei der Zusammenstellung ist auffallend, dass bei $t = 1022^0$ Berechnung und Versuch übereinstimmen, während bei der höherer Temperatur von $t = 1217^0$ eine merkliche Störung zu beobachten ist.

Diese Unregelmässigkeit lässt sich leicht erklären durch die bei höherer Temperatur sich immer mehr fühlbar machende Reaktion:

$$J_2 \rightarrow 2J_1\,.$$

Ein Teil der $J_2$-Moleküle scheidet durch den Zerfall in $J_1$ aus dem Gleichgewicht aus, so dass sich mehr $H_2$ als $J_2$ bildet. Da meine Berechnung auf der Messung des entstandenen $H_2$ beruht, und da der entstandene $H_2$ dem dissociierten *HJ* proportional ist, müssen sich höhere Dissociationswerte ergeben, sobald die oben genannte Reaktion sich geltend macht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295 (1899)
[2]) Dissert. Karlsruhe 1907. Z. f. Elektroch. **18**, 690 (1909).
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **18**, 690 (1909).

Die Gleichgewichtskonstante hat nach der Formel für $T = 1490°$ den Wert: 0·076.

Ist keine $J_2$-Dissociation vorhanden, so ergibt sich die einfache Beziehung:

$$\frac{\beta^2}{4 \cdot (1-\beta)^2} = 0{\cdot}076 .$$

Dann ist $\beta = 0{\cdot}356$, wie es in der Tabelle berechnet wurde.

Bei Annahme eines Zerfalles von 15 % des gebildeten $J_2$ nach der Formel $J_2 \rightarrow 2J$ nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{\beta^2 \cdot 0{\cdot}85}{4 \cdot (1-\beta)^2} = 0{\cdot}076 .$$

Dann ist $\beta$ übereinstimmend mit dem gefundenen Werte gleich 0·375.

Wir sehen also, dass auch meine Versuche, ebenso wie die von Bodenstein und Stegmüller, sich mit der Nernstschen *HJ*-Formel in sehr befriedigende Übereinstimmung bringen lassen.

# Zur Theorie der Rohrzuckerinversion. II.

Von

**Julius Meyer.**

(Eingegangen am 11. 1. 10.)

In einer Abhandlung[1]), welche denselben Titel wie die vorliegende führt, habe ich vor einiger Zeit theoretisch und experimentell nachzuweisen gesucht, dass die Inversion des Rohrzuckers durchaus nicht, wie man bis dahin[2]) angenommen hatte, eine einfach verlaufende monomolekulare Reaktion ist, sondern dass die Hydrolyse des Rohrzuckers aus mehrern hinter- und nebeneinander verlaufenden Vorgängen besteht, die sich mit mässiger, aber voneinander verschiedener Geschwindigkeit abspielen. Es wurde dargelegt, dass die primär aus dem Rohrzucker durch Wasseraufnahme entstehenden $\alpha$-Modifikationen der Glykose und der Fruktose sich teilweise in die $\beta$-Modifikationen bis zur Einstellung eines bestimmten, von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtes mit endlicher Geschwindigkeit umwandeln. Der Spaltungsprozess wurde durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$\text{Rohrzucker} \begin{cases} \xrightarrow{k_5} \alpha\text{-Glykose} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Glykose} \\ \xrightarrow{k_5} \alpha\text{-Fruktose} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Fruktose} \end{cases},$$

wo $k$ die Geschwindigkeitskonstante der entsprechenden umkehrbaren ($k_1 - k_4$) oder nicht umkehrbaren ($k_5$) Reaktion ist. Setzt man $k_1 + k_2 = K'$ und $k_3 + k_4 = K''$, so berechnet sich der Drehungswinkel $m_t$ einer in Inversion begriffenen Rohrzuckerlösung von der Anfangskonzentration $A$ zur Zeit $t$ zu:

$$m_t = \beta . A + \delta . A + \frac{e^{-k_5 . t}}{K' - k_5} [\cdot k_5(\alpha . A - \varepsilon . A) - K'(\beta . A - \varepsilon . A)] + \frac{e^{-k_5 . t}}{K'' - k_5} [k_5 . \gamma . A - K'' . \delta . A] - \frac{k_5 . e^{-K' . t}}{K' - k_5} (\alpha . A - \beta . A) - \frac{k_5 . e^{-K'' . t}}{K'' - k_5} (\gamma . A - \delta . A),$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 59 (1908).

[2]) Vgl. z. B. Henri, Compt. rend. **137**, 1103 (1903), welcher die Zuckerinversion zu den einfachsten Fällen reiner Katalyse ohne Zwischenstufen zählt.

wo das molekulare Drehungsvermögen der $\alpha$-Fruktose $= \alpha$, dasjenige der $\beta$-Fruktose $= \beta$, der $\alpha$-Glykose $= \gamma$, der $\beta$-Glykose $= \delta$ und das des Rohrzuckers $= \varepsilon$ gesetzt ist. Es konnte nun experimentell gezeigt werden, dass $k_5$ gegen $K'$ und $K''$ sehr klein ist; bei 18 und 25° ist sein Wert nur ungefähr $^1/_2$ % der beiden andern. Aus diesem Verhältnisse liess sich folgern, dass der Gesamtverlauf der Inversion im allgemeinen zwar den Charakter einer einfachen monomolekularen Reaktion zu tragen scheint, dass sich aber in der ersten Periode der Inversion Abweichungen ergeben müssen.

Während nun meine Theorie der Rohrzuckerinversion als eine komplizierte Folgereaktion ohne Widerspruch geblieben ist und von verschiedenen Seiten her volle Zustimmung gefunden hat, glauben C. S. Hudson[1]) und M. Bodenstein[2]), mir eine ausreichende Beweiskraft meiner Versuche nicht zugestehen zu können, durch welche ich die Abweichungen des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufes der Inversion von höher konzentrierten Rohrzuckerlösungen von dem theoretischen, einfachen, monomolekularen Verlaufe feststellen zu können glaubte. Die in der ersten Periode der Versuche deutlich erkennbare Inkonstanz der nach der einfachen monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung berechneten Konstanten suchen sie beide durch den Einfluss der unvermeidlichen Versuchsfehler zu erklären. Nun ist es ja zweifellos, dass die Versuchsfehler am Anfang der Ablesungen ein bedeutend grösseres Gewicht haben, als in spätern Zeiten, wenn man die von mir benutzte Formel zur Berechnung von $k$ anwendet, die alle Ablesungen auf die Zeit $t = 0$ bezieht.

Um das Gewicht der Versuchsfehler für sämtliche Ablesungen gleich zu machen, benutzt M. Bodenstein deshalb die Differenzformel und berechnet $k$ aus den Zeiten $t_{n+1} - t_n$. C. S. Hudson anderseits wählt zur Unschädlichmachung der Versuchsfehler nicht die Zeit $t = 0$ als Ausgangspunkt der Berechnung, sondern eine spätere, wo die minutliche Abnahme des Drehungsvermögens, $\frac{\Delta m}{\Delta t}$, bereits ihre prägnante Änderung verloren hat. Dieses Hudsonsche Verfahren kann ich nicht als stichhaltig und beweisend anerkennen, und zwar aus folgendem Grunde. In meiner ersten Abhandlung[3]) war gezeigt worden, dass die Rohrzuckerhydrolyse sich mit sehr grosser Annäherung als eine einfache monomolekulare Reaktion auffassen lässt, „nachdem 4—5 % der

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1160 (1908).
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 413 (1909).
[3]) Loc. cit. S. 88.

Gesamtänderung der Drehung eingetreten sind". Bei der weiter unten zur Erörterung stehenden Tabelle 1 war diese Anfangsperiode sogar nur auf 3 % angegeben. Wenn sich also die auffallenden, durch einen deutlichen Gang ausgezeichneten Abweichungen der Konstanten von der einer einfachen monomolekularen Geschwindigkeitsgleichung nur in diesem begrenzten Zeitraum bemerkbar machen, so ist es nicht zulässig, die in diesem Zeitraum ausgeführten und zum Beweise dienenden Versuche fortzulassen, indem ein späterer Zeitpunkt als Ausgangspunkt der Berechnung gewählt wird. Dass der unter diesen Umständen berechnete Vorgang dann monomolekularen Charakter zeigt, ist kein Argument gegen meinen Beweis, sondern steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen meiner Versuche, welche die charakteristischen Abweichungen nur in dem anfänglichen, von C. S. Hudson eliminierten Zeitraum erkennen lassen. Dass übrigens der von Hudson genommene Anfangspunkt, $t = 26$, noch zu früh gewählt ist, beweist der von mir nach Hudson berechnete Wert für $k$ bei $t = 45$[1]), der aus dem Durchschnitt der folgenden $k$-Werte herausfällt und erheblich zu gross ist. Hätte C. S. Hudson als Ausgangspunkt seiner Berechnung den Wert $t = 68$ Minuten gewählt, so würde die Konstanz seiner $k$-Werte natürlich noch besser sein, ohne dass man jedoch einen Schluss gegen die Inversion als Folgereaktion ziehen könnte.

C. S. Hudson hat ferner für die verschiedenen Zeiten die Abnahme der Drehung in der Minute, $\frac{\Delta m}{\Delta t}$, berechnet und behauptet, dass bei den ersten fünf Ablesungen grosse Fehler vorgekommen sein müssten. Wie die weiter unten angegebene Tabelle aber zeigt, sind die Werte von $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ nur wenig und unregelmässig durch Versuchsfehler entstellt. Die ersten vier Werte aber besitzen unzweifelhaft einen ausgeprägten Gang nach unten, wie es nach meinen Versuchen auch zu erwarten ist. Damit fällt auch dieses Argument gegen mein Beweismaterial fort.

Was dann die M. Bodensteinsche Kritik meiner Versuche anbetrifft, so bemängelt der Verfasser einmal die meinen Messungen nicht zukommende Genauigkeit und zweitens den extrapolierten Anfangsdrehungswinkel der Rohrzuckerlösungen. Indessen ist der Drehungs-

[1]) In der Tabelle 15 der ersten Abhandlung steht infolge eines bedauerlichen Druckfehlers 65 statt 45. Obwohl dieser Druckfehler an dem entsprechenden Werte von $k$ leicht zu erkennen und zu berichtigen war, haben Hudson und Bodenstein diesen Versuch als verunglückt bezeichnet. Er reiht sich aber, wie Tabelle 1 dieser Abhandlung zeigt, ganz zutreffend in die übrigen Werte ein.

winkel der Zuckerlösung zur Zeit $t = 0$ nicht, wie M. Bodenstein vermutet, aus der Enddrehung berechnet, sondern ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen mit Glykose[1]) und Fruktose aus den Anfangswerten der Drehungswinkel graphisch extrapoliert. Was ferner die Genauigkeit der Ablesungen anbetrifft, so ist es natürlich zweifellos, dass Beobachtungs- und Versuchsfehler vorhanden sind, trotz des vorzüglichen Polarisationsapparates, der mir seinerzeit zur Verfügung stand, und über dessen Genauigkeit ich die erforderlichen Angaben gemacht habe. Ich halte es selbstverständlich für notwendig, dass diese Versuche in grösserm Massstabe noch weiter fortgeführt werden. M. Bodenstein meint nun, dass die Versuchsfehler die Genauigkeit der Ablesungen derartig beeinträchtigen, dass ein möglicherweise vorhandener Gang dadurch verdeckt würde. Das ist indessen nicht der Fall, wie folgende Tabelle 1 (15 der ersten Abhandlung) zeigt, wenn man

Tabelle 1.

| Zeit | Dreh.-Winkel | $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ | $k$ (*Meyer*) | $k$ (*Hudson*) | $k$ (*Bodenstein*) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 40·45 | — | — | — | — |
| 6 | 40·41 | 0·0067 | 0·0001228 | — | 0·000123 |
| 26 | 40·31 | 0·0050 | 0·0001000 | Ausgangspunkt | 0·000092 |
| 45 | 40·24 | 0·0037 | 0·0000865 | 0·0000677 | 0·000068 |
| 68 | 40·17 | 0·0030 | 0·0000765 | 0·0000620 | 0·000057 |
| 100 | 40·06 | 0·0034 | 0·0000723 | 0·0000621 | 0·000063 |
| 128 | 39·96 | 0·0036 | 0·0000711 | 0·0000633 | 0·000065 |
| 325 | 39·30 | 0·0034 | 0·0000660 | 0·0000630 | 0·000063 |
| 417 | 39·03 | 0·0029 | 0·0000648 | 0·0000616 | 0·000056 |
| 470 | 38·83 | 0·0038 | 0·0000647 | 0·0000630 | 0·000072 |
| 1419 | 35·77 | 0·0032 | 0·0000637 | 0·0000630 | 0·000063 |
| 1784 | 34·62 | 0·0032 | 0·0000638 | 0·0000635 | 0·000064 |
| ∞ | — 13·65 | — | — | — | — |

den Einfluss der Versuchsfehler auf die $k$-Werte der verschiedenen Zeiten durch Anwendung der Differenzformel:

$$k = \frac{1}{t_{n+1} - t_n} \cdot \ln \frac{\beta_n - \alpha'}{\beta_{n+1} - \alpha'}$$

möglichst gleichwertig macht. Die so nach Bodenstein berechneten $k$-Werte zeigen von $t = 100$ Minuten an unregelmässige Schwankungen. Der Mittelwert dieser sieben letzten Beobachtungen ist 0·0000637 mit einem mittlern Fehler $\pm$ 0·00000177, während der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen $\pm$ 0·00000467 ist. Sieht man nun die vier ersten

[1]) Loc. cit. S. 70.

$k$-Werte sich näher an, so fällt sofort der ausgeprägte Gang nach dem Mittelwerte hin ins Auge. Ferner überschreitet die Differenz der beiden ersten Werte vom Mittelwerte (0·0000593 und 0·0000283) den mittlern Fehler der Einzelbeobachtungen derartig, dass der Einfluss der Versuchsfehler hier zweifellos nicht ins Gewicht fällt. M. Bodenstein hat dann noch die Beweiskraft der Tabellen 13 und 15 bemängelt. Indessen gilt auch hier das soeben Ausgeführte, dass nämlich auch nach der Bodensteinschon Berechnung der $k$-Werte ein Sinken der ersten Zahlen in Frage tritt, und dass die Versuchsfehler nicht von solcher Grösse sind, um diese recht erheblichen Abweichungen zu erklären.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass es doch ein sehr merkwürdiger Zufall sein müsste, wenn die Versuchsfehler sämtliche Konstanten in der Weise beeinflusst hätten, dass sie in der ersten Periode zu gross ausgefallen wären. Man müsste doch nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung Anfangswerte von $k$ erhalten, die bald grösser, bald aber auch kleiner als der Mjttelwert wären. Ausserdem zeigen sämtliche sieben Tabellen 13—18 einen deutlichen Gang, der nur in Tabelle 17a für $t = 56$ durch einen zweifelhaften Wert $k = 0{\cdot}000081$ unterbrochen wird. Warum M. Bodenstein den Tabellen 17a und 17b mit den Anfangswerten:

| | | |
|---|---|---|
| $k =$ | 0·000079 | 0·000069 |
| | 0·000075 | 0·000067 |
| | [0·000081] | 0·000060 |
| | 0·000072 | 0·000059 |
| | 0·000064 | |
| | 0·000061 | |

einen Gang absprechen will, ist mir nicht ersichtlich. Auf jeden Fall ist das allmähliche Sinken der $k$-Werte im Anfangsstadium der sieben Versuche zu auffallend und deutlich, als dass es durch Versuchsfehler gedeutet werden könnte. Ich glaube daher, auch noch weiterhin diese Veränderung der Konstanten als den experimentellen Beweis dafür betrachten zu dürfen, dass die Rohrzuckerinversion eine monomolekulare Reaktion ist, die sich in mehrern hinter- und nebeneinander ablaufenden Stufen abspielt.

In der ersten Abhandlung hatte ich unter anderm auch die Mutarotation der Fruktose[1]) in reinem Wasser und in Gegenwart von Wasserstoffionen untersucht. Wie mir C. S. Hudson mitteilte, und wie es auch mir aufgefallen war, weichen die von mir erhaltenen Werte der

[1]) Loc. cit. S. 75.

Geschwindigkeitskonstanten merklich von denjenigen anderer Forscher[1]) ab. Ich habe daher die Mutarotation der Fruktose noch einmal gemessen. Das früher benutzte Präparat stand mir nicht mehr zur Verfügung, so dass sich über die Ursache des andern Konstantenwertes nichts mehr aussagen lässt. Es wurde wiederum ein Kahlbaumsches Präparat benutzt, das durch Umkristallisieren aus warmem Alkohol gereinigt worden war. Die Messungen wurden in derselben Weise wie bei der ersten Untersuchung vorgenommen.

Tabelle 2.

Mutarotation der α-Fruktose in Wasser bei 18°.

$c = 7{\cdot}8862$. $l = 2{\cdot}00$ dcm.

| Zeit | $\alpha$ | $[\alpha]_D$ | $k_1 + k_2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | [— 16·48 | — 104·50] | — |
| [1 | 16·19 | 102·65 | 0·152] |
| 2 | 15·85 | 100·50 | 0·181 |
| 3 | 15·62 | 99·02 | 0·180 |
| 4 | 15·44 | 97·89 | 0·175 |
| 5 | 15·25 | 96·69 | 0·181 |
| 7 | 15·02 | 95·23 | 0·174 |
| 10 | 14·78 | 93·68 | 0·173 |
| 12 | 14·67 | 93·00 | 0·174 |
| 15 | 14·56 | 92·25 | 0·179 |
| 20 | 14·48 | 91·81 | 0·169 |
| ∞ | 14·41 | 91·36 | — |
| | | Mittel | 0·1762 |

Tabelle 3.

Mutarotation der α-Fruktose in Wasser bei 25°.

$c = 7{\cdot}8862$. $l = 2{\cdot}00$ dcm.

| Zeit | $\alpha$ | $[\alpha]_D$ | $k_1 + k_2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | [— 16·48 | — 104·50] | — |
| 1 | 15·87 | 100·62 | 0·347 |
| 2 | 15·48 | 98·14 | 0·328 |
| 3 | 15·20 | 96·37 | 0·318 |
| 4 | 14·96 | 94·85 | 0·327 |
| 5 | 14·83 | 94·02 | 0·315 |
| 6 | 14·70 | 93·20 | 0·322 |
| 7 | 14·62 | 92·70 | 0·320 |
| 8 | 14·57 | 92·36 | 0·315 |
| 9 | 14·53 | 92·12 | 0·308 |
| 10 | 14·49 | 91·87 | 0·314 |
| ∞ | 14·40 | 91·30 | — |
| | | Mittel | 0·3214 |

[1]) Y. Osaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 703 (1900).

Berechnet man aus diesen beiden Mittelwerten die Konstanten $a$ und $b$ der bekannten Gleichung:

$$\log k = a + b \,.\, t,$$

so findet man:

$$b = \frac{\log k_{25} - \log k_{18}}{7} = 0{\cdot}03729$$

und: $$\log k = -1{\cdot}42520 + 0{\cdot}03729 \,.\, t.$$

Der Temperaturquotient der Reaktion ist:

$$k_{t+10} : k_t = 2{\cdot}36.$$

Die Formel für $\log k$ lässt einen Vergleich der gefundenen Werte mit denjenigen anderer Forscher zu, die bei andern Temperaturen gearbeitet haben.

Tabelle 4.

| Autor | Temp. | $k$ ber. | $k$ gef. |
|---|---|---|---|
| *Jungfleisch* und *Grimbert* | ca. 8° | 0·0747 | 0·059 |
| *Jul. Meyer* | 18° | 0·1762 | 0·1762 |
| *Tollens* und *Parcus* | ca. 19° | 0·1920 | 0·1975 |
| *Osaka* | ca. 20° | 0·2092 | 0·2208 |
| *Jul. Meyer* | 25° | 0·3214 | 0·3214 |
| *Hudson* | 30° | 0·4937 | 0·4280 |

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist in Anbetracht der teilweise ungenauen Temperaturangabe eine recht befriedigende.

Berlin, Januar 1910.

# Bücherschau.

**Leben und Materie.** Haeckels Welträtsel, kritisiert von Sir Oliver Lodge. X + 150 S. Berlin, C. Curtius 1908. Preis: M. 2.40, geb. M. 3.50.

Es ist reichlich interessant, zu beobachten, wie das Philosophieren bei den Naturforschern um sich greift. Während es noch vor wenigen Jahren beinahe als eine wissenschaftliche Bankerotterklärung angesehen wurde, wenn ein exakter Forscher sich irgendwie über allgemeine, z. B. erkenntnistheoretische Fragen äusserte, wird es umgekehrt als ein allgemeines Bedürfnis empfunden werden, dass ein zu Jahren gekommener Forscher zu derartigen allgemeinen Fragen Stellung nimmt, und wenn auch keinen neuen Beitrag zur Philosophie (es handelt sich sehr oft um halbbewusste Jugenderinnerungen dabei), so doch einen Beitrag zur bessern Kenntnis seines persönlichen Wesens liefert. Und dass aus Kenntnissen solcher Art auch eine erhebliche Quelle wissenschaftlicher und praktischer Belehrung fliesst, hat der Berichterstatter soeben in seinem Buche über grosse Männer (Leipzig 1909, Akad. Verlagsgesellschaft) ausführlich nachzuweisen sich bemüht.

Im vorliegenden Falle handelt es sich um die Reaktion des in fast jedem Engländer wirksamen Theismus gegen den radikalen Materialismus, den Haeckel in seinen Welträtseln entwickelt hat. Sir Oliver Lodge hat bereits vor langer Zeit durch seine aktive Teilnahme an den Arbeiten der Society for psychical research gezeigt, dass seine Interessen sich keineswegs auf seine Fachwissenschaft beschränken, und dass er es durchaus nicht scheut, sich mit den Anschauungen des Tages in Widerspruch zu setzen, wenn es sich um irgend eine Möglichkeit handelt, die Wissenschaft in ungewöhnlicher Weise zu fördern. In der Physik huldigt er einem unbedingten Materialismus, indem ihm der Gedanke, dass alle Energie kinetisch ist, und daher die Energieumwandlung nur scheinbar, da es sich nur um Andersverteilung von Massen (auch unsichtbaren) und Geschwindigkeiten handelt, näher liegt, als alle andern Auffassungen des physikalischen Weltgeschehens. Auch nimmt er das Gesetz von der Erhaltung der Energie als allgemeingültig an. Dagegen schreibt er dem Geiste, sowohl dem menschlichen wie dem von ihm postulierten göttlichen die Fähigkeit zu, gegebene Energien zu richten. Hierin sieht er das Gebiet der Freiheit.

Es ist interessant, diesen Faden weiter zu verfolgen. Bekanntlich hat bereits Leibniz und nach ihm Robert Mayer auf die scheinbare Verletzung des Kausalitätsgesetzes, wie dieses sich im Gesetz von der Erhaltung und Energie am exaktesten darstellt, durch die Erscheinungen der Auslösung hingewiesen. Es sind dies die Tatsachen, auf welche das Sprichwort: kleine Ursachen, grosse Wirkungen, Anwendung findet, also der bekannte Funke im Pulverfass, oder der Drücker am gespannten Gewehr. Aber analysieren wir diese Beispiele genauer!

Wir haben eine gewisse Menge Schiesspulver, sagen wir 1 g, und bringen einen Funken, sagen wir 1 mg glühendes Platin, dazu. Diese heisse Masse teilt ihre Wärme einem Pulverkörnchen mit und bringt dieses dadurch auf eine so hohe Temperatur, dass die Reaktion zwischen dem gebundenen Sauerstoff und den verbrennlichen Anteilen des Schiesspulvers schnell genug wird, um sich auf die

Umgebung fortzupflanzen. Alsdann erfolgt die Explosion, nicht aus der Energie des Funkens, sondern aus der des Pulvers, die nur bis dahin gehemmt gewesen war, d. h. so langsam frei wurde, dass keine sichtbare Reaktion auftrat.

Denken wir uns nun die Masse glühenden Platins mehr und mehr verkleinert, so müssen wir notwendig zuletzt an seine Grenze gelangen, bei welcher er nicht mehr zündet. Dies ist dadurch gegeben, dass beim Kontakt des Funkens mit der kalten Pulvermasse die gemeinsame Temperatur an der Berührungsstelle nicht hoch genug steigt, um die weitere freiwillige Zersetzung einzuleiten. Dass eine solche Grenze besteht, geht z. B. aus dem bekannten Experiment hervor, dass man eine Flocke Schiessbaumwolle auf Schwarzpulver liegend abbrennen kann, ohne dass letzteres sich entzündet. Wenn also auch kein bestimmtes Verhältnis nach oben zwischen der entzündeten Schiesspulvermenge und der Grösse des Funkens besteht, so besteht doch eines nach unten, d. h. ein Funke unter einer bestimmten Grösse zündet überhaupt nicht mehr, weder eine grosse, noch eine kleine Schiesspulvermenge.

Zu ganz denselben Ergebnissen führt die Analyse jedes andern Auslösungsvorganges. In jedem solchen Falle besteht kein Verhältnis zwischen der auslösenden und der ausgelösten Energiemenge, wohl aber eine untere Grenze für den Betrag auslösender Energie, unterhalb deren keine Auslösungswirkung mehr erfolgt.

Die gleichen Überlegungen finden statt bezüglich der Lenkung der Energie. Man kann eine der Schwere folgende Kugel allerdings durch eine Rinne nach beliebiger Richtung lenken, aber zur Umstellung der Rinne behufs Erzeugung einer andern Richtung bedarf es unter allen Umständen einer endlichen Energiemenge. Diese kann sehr klein, niemals aber Null werden.

Es ist sehr lehrreich zu beobachten, wie der Verfasser S. 120 u. ff. sich bemüht, diese Verhältnisse, die sich ihm anscheinend instinktiv aufdrängen, sich und andern fortzureden. Er gibt S. 124 als Beispiel die Führungsschiene einer Weiche an, bemerkt aber sofort dazu, dass man dies Beispiel nicht „pressen" dürfe, d. h., dass es das nicht beweist, was es beweisen soll. Und etwas später erklärt er dann ausdrücklich: „In Ausdrücken der Mechanik kann man dies nicht ganz erklären." Später betont er wieder, dass allerdings ein bestimmter Energieaufwand zur Auslösung erforderlich sei, dass aber der Effekt ein ganz anderer würde, je nachdem z. B. der Befehlshaber einen bestimmten Befehl oder mit der gleichen Energiemenge irgend einen Unsinn ausspreche. Aber das ist auch in der unbelebten Natur so, dass kleine Verschiedenheiten in der auslösenden Energie ganz wesentliche Verschiedenheiten des Erfolges bedingen. Zwei Funken, die voneinander getrennt zu schwach sind, um das Pulver zu entzünden, können dies bewirken, wenn sie so nahe nebeneinander auftreffen, dass sie gegenseitig ihre Wärmeleitungsverluste genügend beschränken. Mit andern, allgemeinern Worten: der Einfluss der Anordnung, den Lodge für das Leben als charakteristisch beansprucht, macht sich auch überall im Leblosen geltend und kennzeichnet daher keinen wesentlichen Unterschied.

Der Berichterstatter kann bezüglich dieser Frage sich als einigermassen kompetent ansehen (wenigstens was die Intensität und Dauer des Nachdenkens darüber anlangt), da er selbst vor vielen Jahren angesichts der katalytischen Vorgänge auf die gleiche „Theorie der Willensfreiheit" gekommen war und sich später hat überzeugen müssen, dass sie das nicht leistet, was seinerzeit von ihr erwartet worden war. So erweist sich also auch Lodges Theorie von der Richtung der

Energien durch den „Geist" ohne Energieaufwand als undurchführbar, und es bleibt auch in dieser Richtung nichts übrig, als den Geist selbst energetisch aufzufassen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Schrift durch die angemessene Form der Polemik sich einen hohen Rang unter solchen, die den gleichen Zweck verfolgen, sichert. *W. O.*

---

**Der Dampf in der chemischen Technik** von W. Mom ber (Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden XI). 104 S. Halle a. S., W. Knapp 1908. Preis M. 3.60.

Es ist nicht recht ersichtlich, für wen diese Monographie geschrieben ist. Denn sie handelt auf rund hundert Seiten nicht weniger als folgende Gegenstände ab: Verwendungsgebiet des Dampfes, seine Physik, die Brennstoffe, die Dampfkessel, die Kolbendampfmaschine, die Dampfturbine, Dampfdruckzylinder, Heizung durch direkten und indirekten Dampf, Heizkörper, Verdampfen, Destillation, Rektifikation, Extraktion, Trocknen, verschiedene Verwendungsarten, Dampfleitungen. Es ist klar, dass jeder dieses Kapitel bei einigermassen gründlicher Abhandlung das Mehrfache des Gesamtumfanges füllen müsste. So ist denn auch überall nur das Notwendigste zusammengestellt, d. h. das, was ein jeder Chemiker oder Ingenieur, der etwa ein solches Buch benutzen wollte, bereits in der Schule gelernt hat; wegen der Zahlentabellen ist auf andere Werke verwiesen. Doch muss betont werden, dass das Gebotene richtig ist und Sachkunde bei der Auswahl und Zusammenstellung erkennen lässt.

Die beigegebenen Figuren sind meist Katalogzeichnungen bekannter Firmen, die dort und auch im Text erwähnt worden sind. Hierbei hätte wohl vermieden werden können, Figuren zu benutzen, deren eingeschriebener Text französisch ist, wie S. 82 und 85 zum Skandal für Verfasser und Verleger zu sehen ist. Diese Nachlässigkeit erscheint um so absurder, als es sich um Figuren einer deutschen Firma handelt. *W. O.*

---

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse** von A. Classen. 5. Aufl. in durchaus neuer Bearbeitung unter Mitwirkung von H. Cloeren. XII + 336 S. Berlin, Julius Springer 1908. Preis geb. M. 10.—.

Es zieht eine grosse Menge Wissenschaftsgeschichte an unserm geistigen Auge vorüber, wenn wir uns die vorliegende 5. Aufl. der weltbekannten Classenschen Anleitung mit der ersten vergleichen. Damals handelte es sich um ein Vordringen in fast völlig unbekanntes Land, und wenn dieser und jener gewünschte Punkt erreicht worden war, so wusste man selbst nicht recht, wie und warum. Die von Classen seinerzeit eingeführten Oxalatmethoden stellten das erste Beispiel eines allgemeinen anwendbaren Verfahrens dar, das über die altbekannte Kupferabscheidung hinausging; es war aber rein erfahrungsmässig ausgebaut, und die durch lange Versuchsreihen gefundenen Vorschriften mussten genau, ja ängstlich eingehalten werden, wenn sie die Zuverlässigkeit erreichen sollten, die für ihre Anwendung notwendig war. Die theoretischen Hilfsmittel beschränkten sich auf die elementarsten Anwendungen des Ohmschen Gesetzes, und da die Technik noch keine billigen und genauen Volt- und Ampèremeter zur Verfügung hatte, so wurden statt zahlenmässiger Angaben über Stromstärken und Spannungen Grösse und Anzahl der zu verwendenden Daniellelemente vorgeschrieben.

In einem kurzen Vierteljahrhundert ist dies alles von Grund aus verändert worden. Stromquellen und Messhilfsmittel aller Art stehen uns zur Verfügung und lassen erkennen, wie ungeheuer gross der rückwirkende Einfluss der Technik auf die Wissenschaft ist. Eine weitgehend aufklärende Theorie hat sich entwickelt und macht uns die Wanderung in dem Gebiete zu einem vertrauten Spaziergang, ja, es besteht fast eine Gefahr, dass man die jemals erreichten Gesichtspunkte für endgültig und den niemals erreichbaren Vollkommenheitszustand als erreicht ansieht.

Die vorliegende neue Auflage berücksichtigt in angemessener Weise den wichtigsten Fortschritt, der seit der vorigen in der Angelegenheit gemacht worden ist, nämlich die Schnellelektrolyse mit bewegten Elektroden. Sie bringt nach einer allgemeinen Einleitung, die vom Standpunkte der Ionenlehre die massgebenden Verhältnisse darlegt, zunächst in einer Reihe von Kapiteln die Einzelheiten für die Bestimmung der verschiedenen Metalle, sowie einiger Anionen. Dann folgen Anweisungen zur Trennung der Metalle von begleitenden, wobei mannigfaltige und interessante Anwendungen sowohl von komplexen Ionen, wie von Spannungsveränderungen durch sekundäre Zusätze und andern Kunstgriffen gemacht werden. Ein Schlussteil bringt spezielle analytische Methoden, meist für Handelsprodukte.

Einem so wohlbekannten Werke ein Wort der Empfehlung mitzugeben, erübrigt sich. So sei nur die Freude darüber ausgesprochen, das sich der verdiente Verfasser nicht, wie so oft gerade seine nächsten Fachgenossen, eigensinnig auf das „bewährte Alte" versteift, sondern offenen Auges auf die möglichen Fortschritte Ausschau hält und eine Idee nicht schon deshalb verwirft, weil sie ihm nicht zuerst eingefallen ist. So ist das Buch zwar nicht klassisch in dem Sinne, dass es sich unverändert durch den Strom der Zeiten bis in unsere Tage durchgeschlagen hätte, wohl aber modern in dem Sinne, dass es sich bestrebt hat, jederzeit an der Arbeit der Zeit seinen Anteil zu nehmen. *W. O.*

---

**Physikalischer Arbeitsunterricht.** Ein Vorschlag zur Umgestaltung des Unterrichts auf der Unterstufe von O. Frey, Seminaroberlehrer. VIII + 192 S. Leipzig, E. Wunderlich, 1907. Preis M. 2.—.

An dem vorliegenden Buche hat der Berichterstatter seine helle Freude gehabt. Es ist erstens ein Buch, das in dem Kopfe des Verfassers entstanden, keines, das aus andern Büchern abgeschrieben oder (was vielleicht noch schlimmer ist) aus unselbständigen Erinnerungen zusammengestellt ist. Vielmehr hat man es hier mit einer Arbeit zu tun, an der ein jeder Schritt vielfach wiederholt und überlegt wurde, und die somit als ein Ergebnis intensiv erlebter Erfahrung da steht.

Zweitens verdient die Richtung, in welcher der Verfasser arbeitet, die lebhafteste Anerkennung. Nachdem wir Deutschen uns viel zu lange in dem Wahn gewiegt hatten, wir hätten das beste Schulwesen der Welt, ist uns langsam die Erkenntnis aufgedämmert, dass wir allerdings wahrscheinlich das beste Schülermaterial der Welt besitzen, dass wir aber unverzeihlich gedankenlos dieses wundervolle Material verschwendet haben. Verschwendet durch schlechte Methoden und noch mehr durch schlechten Lehrinhalt, der dem Schüler ein papiernes statt eines sachlichen Wissens beigebracht hat und leider Gottes noch beibringt. Hier wird gezeigt, wie man es besser zu machen hat. Aus der allgemeinen naturwissen-

schaftlich-psychologischen Überlegung heraus, welche Erfahrungsinhalte bei dem Anfänger (aus den täglichen Erlebnissen, deren lehrreiche Beschaffenheit nicht Verdienst der Schule ist, deren Vernachlässigung für die Entwicklung des Schülers aber ihr zum schweren Vorwurf gereicht) vorhanden sind, entwickelt der Verfasser die Grundlagen des physikalischen Begriffes der Arbeit unter beständigem, engstem Anschlusse an die persönliche Erfahrung des Schülers und unter Anleitung zur bewussten Gewinnung solcher Erfahrung durch sachgemäss ausgeführte einfache Experimente. Diese Experimente haben ihren eigentümlichen Stil durch die überraschend vielseitige Benutzung von Fahrradteilen, die gegenwärtig wohl die billigste Form von Präzisionsarbeit darstellen und deshalb für diese Zwecke besonders geeignet sind.

Der dritte Punkt, den der Berichterstatter hervorheben möchte, ist die zielbewusste Anwendung, die der Verfasser vom Arbeits- und Energiebegriff zu machen weiss. Hier können jene Pädagogen, die immer wieder behaupten, der Arbeitsbegriff sei für den Schüler „zu schwer" (weil sie nicht Zeit oder Fähigkeit gefunden haben, ihn sich selbst klar zu machen, also aus geistiger Inertia) und deshalb zur Einführung in die Physik nicht geeignet, sich überzeugen, wie völlig naturgemäss die Einführung gerade auf der Unterstufe längs diesem Wege erfolgt. Bekanntlich ist der einzige Weg, etwas begreiflich zu machen, die Verbindung mit bereits vorhandener Erfahrung; hier wird nun gezeigt, wie gerade die Erfahrung des täglichen Lebens ausgiebigstes Material zur Anknüpfung der andern physikalischen Begriffe an den Arbeitsbegriff bildet.

Eine Besonderheit des Buches sei noch erwähnt. Bei seiner ausgeprägt persönlichen Beschaffenheit wird es gerade bei solchen Lehrern, die selbständig ihrer hohen Aufgabe gegenüberzutreten für ihre Pflicht halten, vielfache Gedanken in solchem Sinne auslösen, dass man dies und jenes doch auch ganz anders machen könne. Vielleicht wird diese Reaktion gerade die fruchtbarste des Buches sein. Gegenüber der sinnlosen Gleichmacherei, die bis heute in unserm deutschen Schulbetriebe vorherrscht, kann gar nicht genug betont werden, dass eine reiche Mannigfaltigkeit der Sonderwege des Unterrichts, wie sie nicht nur durch die persönliche Beschaffenheit des Lehrers, sondern auch durch die Beschaffenheit des Ortes und der Umgebung bedingt ist, nur den grössten Segen bringen kann. Es hat keinen Sinn, den Dorfschüler ebenso unterrichten zu wollen wie den Grossstadtschüler, denn beide bringen ganz verschiedene persönliche Anschauungen und Erfahrungen mit und verlangen deshalb auch ein ganz verschiedenartiges Anknüpfen an diese weit abweichenden Grundlagen. So wird es sich beispielsweise auf dem Dorfe zweckmässiger erweisen, die Apparate nicht so empfindlich, sondern umgekehrt so derb wie möglich zu bauen und die Schätzungen auf die obere, nicht die untere Grenze der Leistungsfähigkeit zu begründen.

Aber für solche Einzelheiten ist hier nicht der Ort. Es sei daher nur noch bemerkt, dass die vorliegende Studie ausser ihrem gegenständlichen Wert noch einen allgemein methodischen hat, so dass ein jeder Lehrer, gleichgültig, ob er an der Unterstufe oder irgend einer andern unterrichtet, auf sichern und erheblichen Gewinnn wird rechnen können, wenn er sich in das Studium dieses Werkes vertieft. *W. O.*

# Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Thallium, Indium und Zinn[1]). I.

Von

**Theodore W. Richards und J. Hunt Wilson**[2]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 09.)

## Einleitung.

Die Änderung der freien Energie während einer chemischen Reaktion kann als aus zumindest zwei getrennten Grössen zusammengesetzt betrachtet werden. Von der einen von ihnen können wir sagen, dass sie auf die bei der Reaktion ins Spiel kommenden Affinitäten zurückzuführen ist, während die andere von der relativen Konzentration der Ausgangsstoffe und der Produkte abhängt. Die Berechnung dieser Grössen ist eine Aufgabe von höchster Wichtigkeit, denn die freie Energie ist das treibende Agens aller Dinge auf Erden. Leider ist die wirkliche Bestimmung der Änderungen der freien Energie nur im Falle leicht umkehrbarer Reaktionen möglich, und diese bilden nur einen verhältnismässig kleinen Teil der vielen Beispiele chemischer Vorgänge.

Von grosser theoretischer Wichtigkeit in dieser Hinsicht sind die reversiblen galvanischen Ketten, bei deren Betätigung nur die Verdünnung flüssiger Amalgame stattfindet, und die infolgedessen keine merkliche Änderung ihrer Wärmekapazität erfahren. Das Studium solcher Ketten kann uns weitgehend Aufschluss über die zweite der beiden unabhängigen Grössen, die zusammen die gesamte freie Energie der Reaktion ausmachen, nämlich die Wirkung der Konzentration liefern. Von Türin wies auf die Ähnlichkeit dieser Elemente mit den zuerst von Helmholtz untersuchten Konzentrationsketten hin und gab die erste konsequente Theorie der Amalgamketten. G. Meyer stellte Messungen an Elementen dieser Art an, aber viel genauere Zahlen sind an der Harvard-Universität erhalten worden. Diese neue Arbeit, welche

[1]) Diese Abhandlung ist die abgekürzte Wiedergabe eines Teiles einer Monographie, Nr. 118 der Veröffentlichungen der Carnegie Institution of Washington. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf jene Monographie verwiesen.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches variierte Zink- und Kadmiumamalgame enthaltende Ketten betraf, hatte den Zweck, die Anwendung der Gasgesetze auf Lösungen von diesem Typus zu prüfen, wie auch die Gleichungen von Helmholtz und von Cady auf die Ergebnisse anzuwenden. Es wurde nach grosser Genauigkeit gestrebt. Da die beiden Metalle weit voneinander abweichende Erscheinungen zeigten, und da diese beiden Metalle zweiwertig sind, schien es wünschenswert, die Arbeit auf die Messung anderer Ketten auszudehnen und eine beträchtliche Auswahl anderer Metalle mit andern Wertigkeiten in die Untersuchung einzubeziehen. Auf diese Weise musste sicherlich ein vollständigerer Überblick über die Möglichkeiten erhalten werden.

Diese Arbeit verkörpert die Ergebnisse der weitern Untersuchung von Amalgamketten, die Thallium, Indium und Zinn enthalten. Diese Metalle sind besonders interessant, da sie resp. einwertig, dreiwertig und (unter manchen Bedingungen) vierwertig sind. Thallium ist überdies durch sein chemisches Verhalten von Interesse, da es mit den Alkalimetallen ein lösliches Hydroxyd, Carbonat und Sulfat gemeinsam hat, während es anderseits dem Blei ähnelt, insofern es ein unlösliches Chromat und Sulfid und ein wenig lösliches Chlorid besitzt. Indium ist das einzige dreiwertige Metall, das für die vorliegenden Zwecke geeignete Amalgame bildet[1]).

[1]) Eine fast vollständige historische Übersicht findet sich in der Monographie von Richards und Forbes (Veröffentlichung der Carnegie Institution of Washington Nr. 56; Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 683 [1907]). Eine Abhandlung von J. Regnauld (Compt. rend. **53**, 532 [1861]) über die Amalgamierungswärme der Metalle ist in dieser Übersicht übersehen worden, und das Datum der Helmholtzschen Veröffentlichung (Monatsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1877, 713) ist irrtümlich als 1882 anstatt 1877 angegeben worden. Der Literaturnachweis zu Lindeks Arbeit steht in Wied. Ann. **35**, 311 (1888). Erwähnt sei eine mathematische Abhandlung von Trevor über: „Die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten" (Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 681 [1905]). Obgleich diese Arbeit interessante Gesichtspunkte enthält, ist die experimentelle Bestätigung der in ihr abgeleiteten Gleichung vorderhand nicht möglich. In einer neuen Arbeit, deren Veröffentlichung erfolgte, nachdem der grösste Teil der in dieser Monographie wiedergegebenen Arbeit beendet worden war, erörtert Carhart die Helmholtzsche Gleichung in ihrer Anwendung auf Amalgamketten (Phys. Rev. März 1908). In einer Abhandlung von Hulett und de Lury noch neuern Datums, welche nach Abschluss der vorliegenden Arbeit publiziert wurde, wird die Arbeit von Richards und Forbes zum Teil wiederholt und auf verdünntere Lösungen ausgedehnt. Soweit sich die beiden Untersuchungen gegenseitig überdecken, bestätigen sie einander. (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1812 [1908]). Eine weitere theoretische Abhandlung von van Laar (Arch. Néerl. d. Sc. ex. et nat. [II] VIII, 296) wäre vielleicht zu erwähnen.

Es wurde danach gestrebt, eine genügend hohe Genauigkeit zu erreichen, damit sie eine zuverlässige Grundlage für die anzustellenden theoretischen Betrachtungen abgeben konnte. Es wurde kein Versuch gemacht, die grösste denkbare Genauigkeit zu erzielen, weil ein derartiger Versuch den Zweck der Untersuchung vereitelt hätte, da er die Mannigfaltigkeit der in der begrenzten Zeit zu erlangenden Resultate so vermindert hätte, dass er deren Verallgemeinerung beschränkt haben würde.

### Werte der Konstanten.

In der folgenden Erörterung ist die ganze experimentelle Arbeit im Licht der drei mathematischen Ausdrücke:

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + T\frac{d\pi}{dT} \tag{1}$$

$$\pi = \frac{RT}{\nu F}\ln\frac{c_1}{c_2} \tag{2}$$

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + \frac{RT}{\nu F}\ln\frac{c_1}{c_2} \tag{3}$$

betrachtet. Darin ist:

$\pi$ = E. K.,
$F$ = Faradaysches Äquivalent = 96530 Coulombs,
$R$ = die Gaskonstante,
$T$ = die absolute Temperatur,
$\nu$ = die Wertigkeit,
ln = der natürliche Logarithmus mit der Basis $e$,
$c_1$ = die Konzentration des konzentrierten Amalgams,
$c_2$ = die Konzentration des weniger konzentrierten Amalgams,
$U$ = die Änderung der gesamten Energie bei der Verdünnung des Amalgams.

Die erste der numerierten Gleichungen ist der wohlbekannte Helmholtzsche Ausdruck (manchmal die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung genannt). Die zweite enthält den Kern des Vorschlages von v. Türin und G. Meyer, und die dritte ist der Vorschlag von Cady und Lewis. Die beiden letzten Gleichungen können als der Ausfluss von andern Arbeiten von Helmholtz und als mit der Nernstschen Gleichung sich deckend betrachtet werden.

Gleichung (1) bedarf keiner Erläuterung. Gleichung (2) ist auf etwas abweichende Arten von einer Reihe von Denkern erhalten worden; sie gründet sich im wesentlichen auf die epochemachende Helmholtzsche

Diskussion der Konzentrationsketten[1]). Die Gestalt, in der die verschiedenen Forscher ihre Resultate ausgedrückt haben, scheint verschieden zu sein, obgleich sie im wesentlichen den gleichen Gedanken wiedergeben. Die Gleichung, wie sie hier gegeben ist, stimmt mit keiner von diesen Formen genau überein. Nernst[2]), der nicht selbst zuerst seine Gleichung auf Ketten von der betrachteten Art anwendete, benutzte das Verhältnis von Drucken an Stelle des Verhältnisses von Konzentrationen und würde das Ergebnis folgendermassen ausgedrückt haben:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F}\left(\ln\frac{P}{p} - \ln\frac{P'}{p}\right).$$

In dieser Gleichung bedeuten $P$ und $P'$ die unbekannten Lösungsdrucke, deren Verhältnis allein daraus zu folgern ist, und $p$ bedeutet den osmotischen Druck des zugehörigen Ions im Elektrolyten. Dieser letztere Druck hebt sich heraus, da er beiden Elektroden gemeinsam ist, und der Ausdruck wird $\pi = \frac{RT}{\nu F}\ln\frac{P}{P'}$. Wenn ausser der osmotischen Wirkung keine andere Quelle freier Energie vorhanden ist, kann $\frac{P}{P'} = \frac{c_1}{c_2}$ gesetzt werden, und die Gleichung verwandelt sich in die unserige. In diesem Ausdruck wird angenommen, dass das gelöste Metall keine Association erfährt. Sowohl der Nernstsche Ausdruck wie der oben angegebene sind auf der Grundlage des Grammatomes berechnet.

Anderseits drückten von Türin[3]) und Meyer[4]) ihre Gleichungen in Konzentrationen aus und berechneten sie auf Grund des elektrochemischen Äquivalentes ausgedrückt in Grammen pro Coulomb, und beide führten das Molekulargewicht ($M$ oder $\mu$) des gelösten Metalles ein — obgleich von Türin sicherlich diese Grösse in seiner Angabe am Schluss[5]) versehentlich ausgelassen zu haben scheint. Ihre auf verschiedenen Wegen erlangte Gleichung lautet[6]):

---

[1]) Helmholtz, Monatsberichte der kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1877, 713. Helmholtz' andere wohlbekannte Abhandlung über die oben mit (1) bezeichnete thermodynamische Gleichung, wurde in den Sitzungsberichten d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin, Februar 1882, 22 veröffentlicht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 129 (1889).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 340 (1890); 7, 221 (1891).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 447 (1891).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 221 (1891).

[6]) Durch eine Übereinstimmung von Druckfehlern, deren sich in den Abhandlungen von von Türin und Meyer viele finden, ist der Dezimalpunkt des Faktors

$$\pi = \frac{q}{M} 19{\cdot}1\, T \log_{10} \frac{c_1}{c_2} = \frac{q}{M} 8{\cdot}32\, T \left(2{\cdot}303 \log \frac{c_1}{c_2}\right) = \frac{q}{m} RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Behält man im Auge, dass ihr $q$ die Bedeutung hat: $\frac{\text{g-Atomgewicht}}{\nu F}$, und dass wir die (auf die Messungen vieler Forscher gegründete) Annahme gemacht haben, dass $m$ = g-Atomgewicht ist, so sieht man, dass ihre Form mit der oben angegebenen wesentlich identisch ist. Unsere Form wird in Zukunft nur „die Konzentrationsgleichung" genannt werden, denn unter den gegebenen Umständen könnte es als Neid erscheinen, wollte man sie irgend einem Autor zuschreiben.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass Helmholtz selbst hervorhob, dass seine ursprüngliche Konzentrationsgleichung nur dann gilt, wenn bei der Reaktion keine Verdünnungswärme auftritt[1]), eine Bedingung, die von von Türin mehrfach wiederholt worden ist. Dieselbe Beschränkung gilt natürlich für die Gleichung in ihrer jetzigen vereinfachten Form; aber diese Beschränkung haftet nicht notwendigerweise der Gleichung von Nernst an, für die Lösungsdrucke an Stelle von Konzentrationen in Frage kommen. Der Ausdruck Lösungsdruck muss dahin gedeutet werden, dass er die vereinigte Wirkung aller Bestrebungen in sich schliesst, welche das Entweichen des gelösten Metalles aus dem Amalgam beeinflussen, mit Ausnahme des osmotischen Druckes des im Elektrolyten gelösten Ions. So enthalten $P$ und $P'$ die Wirkung der mit der Verdünnung verbundenen Änderung der chemischen freien Energie; und wenn eine solche vorhanden ist, kann $\frac{P}{P'}$ nicht $= \frac{c_1}{c_2}$ sein. Diese Erklärung erscheint notwendig im Hinblick auf Carharts irrtümliche Ansicht bezüglich der Bedeutung der Nernstschen Gleichung[2]).

Die Gleichung von Cady[3]) und von Lewis[4]) ist ein Versuch, die Verdünnungswärme zu berücksichtigen, so dass die Bestrebungen $P$ und $P'$ in ihre wichtigsten Komponenten aufgelöst werden. Diese Gleichung kann nur dann als gültig angenommen werden, wenn die Wärmekapazität während der Reaktion keine Veränderung erfährt. Eine weitere Erklärung mag aufgeschoben werden, bis die vorliegende Un-

---

19·1 in beiden Fällen versetzt worden, so dass es dort heisst: 1·91. Dieser Fehler ist bei der Angabe der Geschichte ihrer Arbeit unachtsamerweise in die Veröffentlichung 56 der Carnegie Institution of Washington übernommen worden.

[1]) Berliner Monatsbericht, November 1877, 713.

[2]) H. S. Carhart, Phys. Rev. **26**, 216 (1908).

[3]) Journ. Phys. Chem. **2**, 551 (1898).

[4]) Proc. Am. Acad. **35**, 34 (1899).

tersuchung beschrieben worden ist, wobei ein noch neuerer Vorschlag von Lewis betreffs der Anwendung des Raoultschen Gesetzes $\left(\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{n+N}\right)$ auf die osmotische Arbeit auch betrachtet werden soll. Die verschiedenen Konstanten in diesen Gleichungen wurden folgendermassen gewählt. Als Normalgrösse für die Atomgewichte wurde $Ag = 107{\cdot}88$ angenommen. In diesem Falle wird das elektrochemische Äquivalent[1]) $F$ 96530 Coulombs pro g-Äquivalent. Das Symbol $v$ bedeutet die Wertigkeit des metallischen Ions in dem Elektrolyten der Kette. Da Thallosulfat und Indiumsulfat als Elektrolyte in den Ketten von Thallium- und von Indiumamalgam benutzt wurden, waren die Wertigkeiten der Ionen von Thallium und Indium 1, resp. 3. Die Wertigkeit des Zinnes wird besonders betrachtet werden, wenn dieses Metall besprochen werden wird. In unsern Versuchen betrug sie zweifellos 2, nicht 4.

Der von einem g-Molekül eines vollkommenen Gases bei 760 mm Druck, einer Breite von 45° und am Meeresniveau eingenommene Raum kann zu 22·412 Litern (wobei das Atomgewicht von Sauerstoff gleich 16·000 ist), und der absolute Nullpunkt bei $-273{\cdot}08°$ angenommen werden[2]). Diese Werte sind wahrscheinlich auf wenigstens 0·05 genau. Der Wert von $R$ wird dann sein:

$$R = \frac{76{\cdot}00 \,.\, 13{\cdot}596 \,.\, 980{\cdot}6 \,.\, 22{\cdot}412}{273{\cdot}08 \,.\, 10^7} = 8{\cdot}316 \text{ Mayer.}$$

$T_1$, womit $R$ in der Formel multipliziert ist, ist die Temperatur der Kette bezogen auf die Wasserstoffskala. Diese wurde in unsern Versuchen mittels vier genau bekannter Thermometer festgelegt. In dem Temperaturbereich der folgenden Messungen sind diese Ablesungen mit den entsprechenden thermodynamischen Temperaturen sehr nahe vergleichbar. Überdies würde die experimentelle Bestimmung der Temperatur bis auf 0·01° den Wert von $\frac{T_1}{T_0}$ bis auf einen Teil in 30000 festlegen, ein weit grösserer Genauigkeitsgrad als derjenige, der sich bei den übrigen, zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte verwendeten Grössen erreichen lässt.

Es ist demnach klar, dass die Werte von $v$, $R$, $T$ und $F$ mit beträchtlicher Genauigkeit bekannt sind, und es bleibt jetzt übrig, das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ in Betracht zu ziehen. Ein Fehler von

[1]) T. W. Richards, Proc. Am. Acad. **44**, 91 (1908).

[2]) D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bureau internat. des poids et mesures **13**, 113 (1903).

0·1 % in diesem Verhältnis würde einen Fehler von 0·00001 Volt in der elektromotorischen Kraft verursachen, und es leuchtet ein, dass die frühern Forscher dieses Verhältnis nicht mit der notwendigen Genauigkeit bestimmt haben. Wenn ein Gewicht $w$ eines Amalgams von der Konzentration $c_1$ mit einem weitern Gewicht $nw$ von Quecksilber gemischt wird, so dass sich ein neues Amalgam von der Konzentration $c_2$ bildet, so ist es bei genauer Arbeit nicht zulässig, zu schreiben:

$$\frac{c_1}{c_2} = n + 1,$$

wie es bei frühern Bearbeitern dieses Gebietes Gepflogenheit gewesen zu sein scheint. Richards und Forbes haben die Notwendigkeit gezeigt, eine Korrektion für den Dichteunterschied der beiden miteinander verglichenen Amalgame anzubringen. Es sei z. B. $w$ das Gewicht eines Amalgams von der Konzentration $c_1$, das mit $w_{Hg}$ g Quecksilber verdünnt worden ist, so dass ein neues Amalgam $c_2$ gebildet wurde. Wenn nun $D_1$ und $D_2$ die Dichten der Amalgame sind, so haben wir:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\frac{w_1 + w_{Hg}}{D_2}}{\frac{w_1}{D_1}} = \frac{w_1 + w_{Hg}}{w_1} \cdot \frac{D_1}{D_2}.$$

Es wurden sorgfältige Bestimmungen der Dichten der verschiedenen Amalgame bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und entsprechende Korrektionen an den berechneten Werten des Konzentrationsverhältnisses angebracht. Diese Bestimmungen werden später an ihrer besondern Stelle betrachtet werden. Die Dichten wurden alle bei 20° gemessen; ihre relativen Werte ändern sich zweifellos in geringem Masse mit der Temperatur, aber nicht genügend, um die in Rede stehende Rechnung merklich zu beeinflussen.

Bei Berechnung der thermochemischen Resultate wurde eine 18°-Kalorie gleich 4·181 Joule angenommen[1]).

Eine Anzahl typischer Kadmiumnormalelemente, die $CdSO_4$-Kristalle enthielten, welche aus verschiedenen reinen Stoffen zu verschiedenen Zeiten hergestellt worden waren, wurden als Normalmass der E. K. verwendet. Da sie innerhalb eines Zehntels eines Millivolts übereinstimmten, wurde ihr Wert zu:

$$1{\cdot}0184 - 0{\cdot}00004\,(t^0 - 20^0) \text{ internationale Volt}$$

[1]) Callendar und Barnes, Phil. Trans. A, 199 149 (1902).

angenommen, und dieser Wert wurde als Bezugsgrösse der E.K. verwendet[1]).

**Herstellung der Amalgame.**

Das zur Herstellung der Thalliumamalgame benutzte Thallosulfat war ein Präparat, das viele Male umkristallisiert worden war, sowohl als saures Sulfat, wie als Sulfat. Das ursprüngliche Präparat hatte einen hohen Grad von Reinheit besessen. Die Indiumamalgame wurden aus einer Probe von sehr reinem Indium hergestellt, das dank der Liebenswürdigkeit von Prof. L. M. Dennis von der Cornell University, für diese Arbeit zur Verfügung stand[2]). Die fragliche Probe war für den Gebrauch zu den Bestimmungen des Atomgewichtes des Indiums sorgfältig gereinigt worden (obgleich sie nicht die reinste zu diesem Zweck verwendete Probe war) und wurde zuletzt in einem Wasserstoffstrom geschmolzen. Sie enthielt keine Verunreinigungen ausser einer Spur Eisen. Metallisches Zinn wurde durch Elektrolyse einer sauren Lösung von reinem Stannochlorid unter Verwendung einer reinen Kohleanode, erhalten. Die feinen Nadeln von Zinn wurden mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen und in einem Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Reines Quecksilber wurde folgendermassen erhalten: Rohes Quecksilber wurde zunächst mit Schwefelsäure geschüttelt, um den grössern Teil der metallischen Verunreinigungen zu entfernen, und dann einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure und Merkuronitrat. Die Probe war nun völlig frei von Verunreinigungen mit den elektropositivern Metallen. Dieses Quecksilber wurde dann in Wasserstoff von 20 mm Druck destilliert, in einem dem von Hulett beschriebenen[3]) einigermassen ähnlichen Apparate. Der Wasserstoff wurde durch drei Türme mit festem Kaliumhydroxyd geleitet, um ihn zu reinigen und zu trocknen. Alle Teile des Apparates bis zu der Verbindung mit der Pumpe waren zusammengeschmolzen, um Gummiverbindungen oder Glasschliffe zu vermeiden. Die Pipetten, in denen das Quecksilber aufbewahrt wurde, dienten selbst als Sammelgefässe bei dieser Destillationsvorrichtung, und das Quecksilber wurde in ihnen eingeschmolzen ohne einen Augenblick mit der Luft in Berührung zu kommen. Der Hahn, der den Zufluss des

[1]) Siehe den Bericht der International Conference on Electrical Units and Standards, 1908, der an vielen Orten veröffentlicht worden ist, z. B. „Science" **28**, 743 (1908).

[2]) Wegen Details über die Reinigung dieses Indiums siehe Journ. Amer. Chem. Soc. **29** (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

durch das Quecksilber perlenden Gases regelte, war mit sirupartiger Phosphorsäure eingerieben. Das so erhaltene Quecksilber muss sehr rein gewesen sein. Die Destillation an der Luft, wie sie Hulett empfiehlt, bietet ein ausgezeichnetes Mittel, andere vorhandene Metalle zu oxydieren. Unsere Erfahrungen lassen uns aber befürchten, dass das Produkt eine Spur von gelöstem Sauerstoff enthält. Deshalb benutzten wir Wasserstoff anstatt Luft.

Das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser wurde zweimal destilliert, zuerst aus alkalischer Permanganatlösung, dann aus sehr verdünnter Schwefelsäure.

Da die Amalgame aller untersuchten Metalle gegen Oxydation sehr empfindlich sind, wurden sie hergestellt und in den Messapparat eingeführt, ganz ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu kommen, und dem Quecksilber, aus dem sie bereitet wurden, wurde nach der Destillation in verdünntem Wasserstoff niemals Kontakt mit der Luft gestattet.

Es zeigte sich, dass sich die Thalliumamalgame am bequemsten durch Elektrolyse einer Lösung von Thallosulfat unter Benutzung einer Quecksilberkathode gewinnen liessen. Der Zusatz von Ammoniumoxalat verhinderte die Bildung von Peroxyd an der Anode. Der vollständige Apparat, der zur Herstellung und Überführung des Amalgams verwendet wurde, ist in Fig. 1 abgebildet.

Die Amalgame wurden durch Elektrolyse im Kolben *H* hergestellt. Die Verbindung mit der Quecksilberkathode stellte eine den Draht *K* tragende Glasröhre, die den Stopfen durchsetzte, her. Die Anode *I* endete in einer Platindrahtspirale. Die Anode war in einen (in der Figur nicht gezeichneten) kleinen Leinwandsack gepackt, um das Herabfallen etwa gebildeten Peroxydes auf die Kathode zu verhüten. Die Menge des ausgeschiedenen Thalliums wurde durch ein in den Strom eingeschaltetes Silbercoulometer gemessen. Das Coulometer hatte die von Richards und Heimrod benutzte Gestalt. Die Tonzelle wurde vor dem Gebrauch mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt und viele Male ausgekocht. Die Anode bestand aus einem Stab von reinem Silber, welches zur Verwendung bei einer Atomgewichtsuntersuchung hergestellt worden war. Es wurde darauf geachtet, dass das Niveau der Flüssigkeit in der porösen Zelle niedriger stand als aussen, um Filtration nach aussen zu verhindern. Ein ebenfalls in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter diente zur annähernden Bestimmung der Stromstärke.

Eine gewogene Menge von reinem Quecksilber wurde in den Kolben *H* gebracht, welcher dann mit einer ungefähr 10 g Ammoniumoxalat

enthaltenden, gesättigten Thallosulfatlösung fast gefüllt wurde. Der Stopfen wurde eingesetzt, wobei man darauf achtete, dass die Kathode und die zum Kolben $C$ führende Röhre $T$ in das Quecksilber tauchten. Der Strom wurde dann so lange geschlossen, bis die gewünschte Menge Thallium ausgeschieden worden war. Die dazu nötige Zeit konnte aus den Ampèremeterablesungen annähernd berechnet werden. Sofort nach Stromunterbrechung wurde das Amalgam durch vorsichtiges Öffnen des

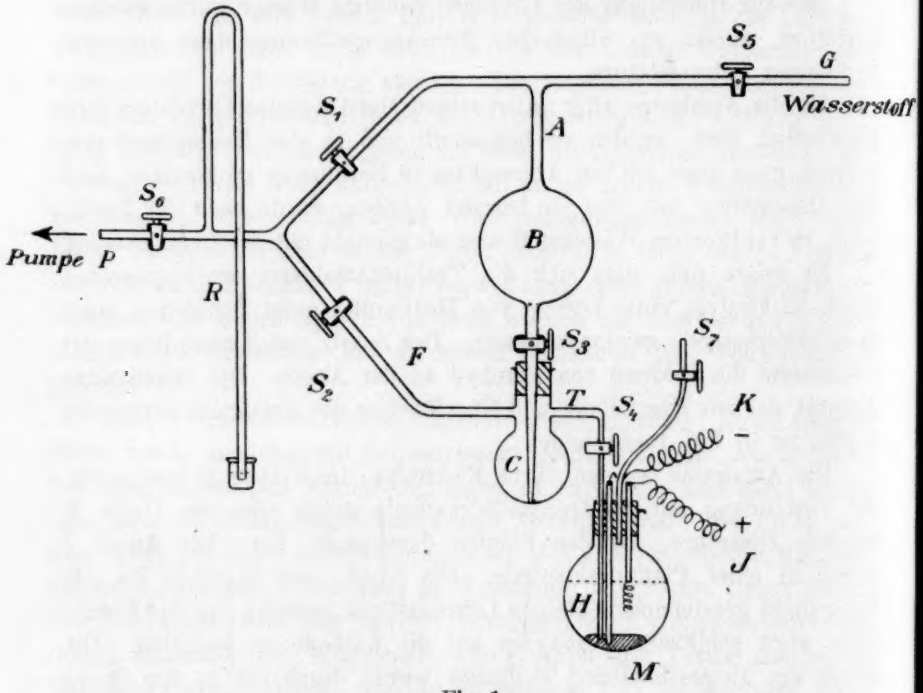



Fig. 1.

Hahnes $S_4$ nach $C$ übergesaugt. Der Platintiegel, der das ausgeschiedene Silber enthielt, wurde mit Wasser gewaschen, bei 200° getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Silbers liess sich die Konzentration des Amalgams berechnen.

Die Anordnung zum Überführen der Amalgame ähnelte im wesentlichen der von Richards und Forbes benutzten. Aus reiner Salzsäure und Zink hergestellter und zur Reinigung durch vier Türme mit konzentrierter Kalilauge und trocknem, geschmolzenem Kaliumhydroxyd geleiteter Wasserstoff wurde durch das Rohr $G$ eingeführt. Die Pipette $B$ kommunizierte durch $A$ entweder mit dem Wasserstoffvorrat oder der Vakuumpumpe. Die in eine dicke Kapillare auslaufende Ausfluss-

röhre von $B$ ging durch einen dicht schliessenden Gummistopfen in den Kolben $C$. (Der Gummistopfen war mit Alkali gekocht, mit Wasser gründlich gewaschen und schliesslich mit weichem Paraffin überzogen worden.) Der Kolben $C$ war mit zwei Seitenansätzen versehen. Das Rohr $F$ stand mit der Vakuumpumpe in Verbindung, während $T$ abwärts gebogen war und auf den Boden des Kolbens $H$ führte.

War der ganze Apparat vollkommen rein und trocken, so wurde folgendermassen verfahren: Zunächst wurden $S_4$, $S_1$ und $S_5$ geschlossen und $S_2$ und $S_3$ geöffnet. Der Druck in $B$ und $C$ wurde auf 15 mm Quecksilber vermindert und $S_6$ geschlossen. Das Manometer $R$ bewies, dass der Apparat von Undichtigkeiten frei war. Durch vorsichtiges Öffnen von $S_5$ wurde das System jetzt mit Wasserstoff gefüllt, und das Auspumpen und die Füllung mit Wasserstoff wurden drei- oder viermal wiederholt. Es wurde darauf geachtet, dass auch die Luft aus der Kapillare durch einen Wasserstoffstrom verdrängt wurde. Um den Wasserstoff durch die flache Quecksilberschicht am Boden von $H$ zu treiben, wurde der Druck in $H$ durch Saugen bei $S_7$ etwas vermindert. Nachdem das Amalgam in $C$ übergesogen worden war, wurde durch Öffnen von $S_5$ und $S_3$ und gleichzeitige Erhaltung eines niedrigen Druckes in $C$ ein rascher Strom trocknen Wasserstoffes in Blasen hindurchgeleitet. Dies diente dazu, das Amalgam zu trocknen und gründlich zu durchmischen. Nach 10 oder 15 Minuten wurde $S_2$ geschlossen und das System sich mit Wasserstoff füllen gelassen. Dann wurde $S_1$ geöffnet und $B$ evakuiert. Durch Öffnen von $S_3$ konnte das Amalgam nach $B$ hinaufgezogen werden. Schliesslich wurde $S_5$ geöffnet und gewöhnlicher Druck in $B$ hergestellt, welch letzteres dann bei $A$ mit Hilfe einer kleinen Gebläseflamme abgeschmolzen wurde. $F$ wurde mit einer Feile abgeschnitten und der Kolben $C$ abgenommen. Die kapillare Spitze des pipettenartigen Rohres von $B$ wurde sofort mit Wachs verschlossen, um sie vor Luft zu schützen. Die Pipetten wurden in einem Ständer, wie ihn Fig. 2 zeigt, gehalten.

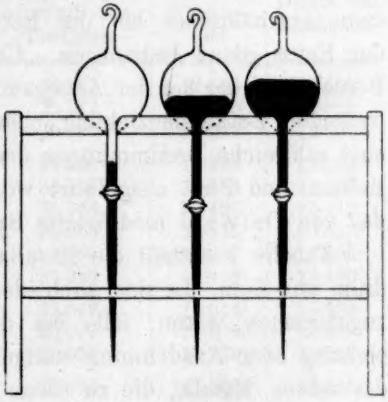


Fig. 2.

Genau das gleiche Verfahren wurde bei der Herstellung und zum Schutz des in der Kette benutzten Elektrolyten befolgt. Der Wasser-

stoffstrom wurde eine Zeitlang in Blasen durch *C* streichen gelassen, um die letzten Luftspuren aus der Lösung zu entfernen. Diese wurde dann in die Pipette hinaufgesogen und wie früher eingeschmolzen. Wenn die Lösung gebraucht wurde, so reichte ihr Gewicht natürlich nicht aus, um sie zum Ausfliessen zu bringen, daher wurde folgende Methode angewendet, um sie mit Wasserstoff hinauszudrängen. Ein reiner Gummischlauch, aus dem ein Strom von reinem Wasserstoff ausströmte, wurde über den ausgezogenen Teil geschoben und die Röhre dann abgebrochen. Beim Öffnen des Hahnes floss die Lösung bereitwillig aus.

Die Amalgame von Indium und Zinn wurden im gleichen Apparat hergestellt. Es erwies sich als vorteilhafter, die letztern Amalgame durch direkten Zusatz der Metalle zum Quecksilber in einer Kohlensäureatmosphäre im Kolben *H* herzustellen, denn sie werden bei weitem weniger leicht oxydiert, wie die andern; später wurde das Amalgam aber ganz so wie die andern behandelt.

### Dichten der Amalgame.

Es ist darauf hingewiesen[1]) worden, dass eine Kenntnis der Dichten der verschiedenen Amalgame wesentlich ist, um den Wert des Konzentrationsverhältnisses bei der Berechnung des theoretischen Potentials der Kette genau festzulegen. Überdies ermöglichen solche Daten die Berechnung der bei der Amalgamierung der verschiedenen Metalle auftretenden Zusammenziehung oder Ausdehnung. Aus diesen Gründen sind zahlreiche Bestimmungen der Dichten der Amalgame von Thallium, Indium und Zinn ausgeführt worden. Das benutzte Pyknometer war das von Ostwald modifizierte Sprengelsche.

Tabelle 1 enthält die Resultate mit Amalgamen von Thallium, Indium und Zinn. Es sind auch ideelle Werte angegeben, die den Dichten zugekommen wären, falls bei der Amalgamierung keine Zusammenziehung oder Ausdehnung stattgefunden hätte. Die Werte der Dichten der reinen Metalle, die zu dieser Berechnung benutzt wurden, sind in der ersten Kolonne der Tabelle angegeben. Der Wert für die Dichte von reinem Indium ist das Mittel aus zwei nahe übereinstimmenden Bestimmungen, welche wir mit Prof. Dennis' reinem Präparat dieses Metalles ausgeführt haben, denn die früher erhaltenen Werte, und zwar 7·421 von Winkler und 7·12 von Thiel, stimmen sehr schlecht überein.

[1]) Richards und Forbes, Veröffentlichung der Carnegie Institution of Washington **56**, 11 (1906). Auch S. 135 der vorliegenden Abhandlung.

Erste Bestimmung:

| Gewicht des Pyknometers: | Gramme |
|---|---|
| Mit luftfreiem Wasser (20·0°) | 10·1338 |
| Allein | 7·0012 |
| Mit Indium allein | 10·2568 |
| Mit Indium und Wasser | 12·9420 |
| Ergebnis: Dichte | 7·277 |

Zweite Bestimmung:

| Gewicht des Pyknometers: | Gramme |
|---|---|
| Mit Indium allein | 10·0045 |
| Mit Indium und Wasser | 12·7525 |
| Ergebnis: Dichte | 7·291 |

Der Mittelwert beträgt **7·284**. Auf den luftleeren Raum umgerechnet ergibt sich die wahre Dichte des Indiums zu **7·277**.

Tabelle 1.

Dichten von Amalgamen bei 20°.

| Metall | % festes Metall im Amalgam | Richtiges Gewicht der zur Füllung des Pyknometers erforderlichen Flüssigkeit | Tatsächliche Dichte der Flüssigkeit | Berechnete ideelle Dichte des Amalgams |
|---|---|---|---|---|
| Thallium (Dichte 11·85) | 1·854 | 34·987 | 13·504 | 13·509 |
| | 1·410 | 35·017 | 13·515 | 13·520 |
| | 0·793 | 35·049 | 13·527 | 13·530 |
| Indium (Dichte 7·28) | 1·920 | 34·548 | 13·334 | 13·324 |
| | 1·430 | 34·703 | 13·394 | 13·380 |
| | 1·090 | 34·784 | 13·426 | 13·419 |
| | 0·928 | 34·835 | 13·446 | 13·439 |
| | 0·770 | 34·867 | 13·457 | 13·455 |
| | 0·468 | 34·949 | 13·489 | 13·490 |
| Zinn (Dichte 7·29) | 0·45 | 35·012 | 13·513 | 13·493 |
| | 0·30 | 35·027 | 13·519 | 13·510 |
| | 0·21 | 35·053 | 13·529 | 13·519 |
| Quecksilber, rein (Dichte 13·545) | 0 | 35·095 | 13·545 | 13·545 |

Die Dichtekurven für Thallium-, Indium- und Zinnamalgame sind in Fig. 3 enthalten. Die gestrichelten Linien geben die ideellen Werte an, die man beobachten würde, falls beim Vermischen weder Ausdehnung, noch Zusammenziehung stattfände. Indium und Zinn ziehen sich bei der Amalgamierung zusammen, während beim Thallium eine geringe Ausdehnung eintritt.

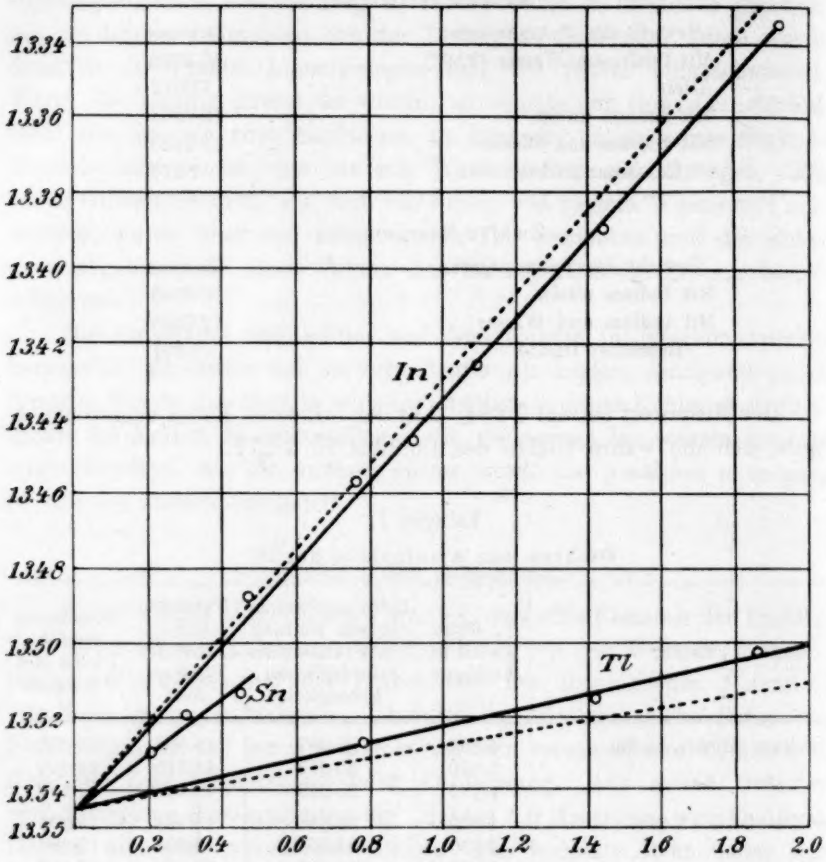



Fig. 3.

**Die Kette.**

Die „vielfache" Kette, die zu allen Messungen der E. K. benutzt wurde, ist in Fig. 4 abgebildet. Dieser, von Richards und Forbes ersonnene Apparat muss äusserst sorgfältig gekühlt werden. Der Gefässkörper dient zur Aufnahme des Elektrolyten, die vier becherartigen Vertiefungen enthalten die zu messenden Amalgame. Der Vorteil der vier Vertiefungen ist einleuchtend. Es lassen sich sechs verschiedene Messungen bei einer Füllung ausführen, und gleichzeitig lässt sich eine wichtige Kontrolle der Genauigkeit der Ablesungen ausüben.

Der Glasbehälter wurde sorgfältig gereinigt und getrocknet und bei $A$ an das Ausflussrohr eines Apparates für reinen Wasserstoff angeschmolzen. Nun wurde eine Luftpumpe bei $S_2$ angelegt und die

ganze Kette bis zu dem Hahn $S_1$ evakuiert. Die obern Enden der Röhren *B*, *C*, *D* und *E* wurden mit kleinen Stückchen Gummischlauch und Glasstäben verschlossen. War der Druck auf ungefähr 20 mm vermindert, so wurde der Hahn $S_2$ geschlossen und die Kette durch $S_1$ mit Wasserstoff gefüllt. Das wurde viermal wiederholt. Der Glasstab wurde nun von einer der Röhren entfernt und die feine Spitze einer

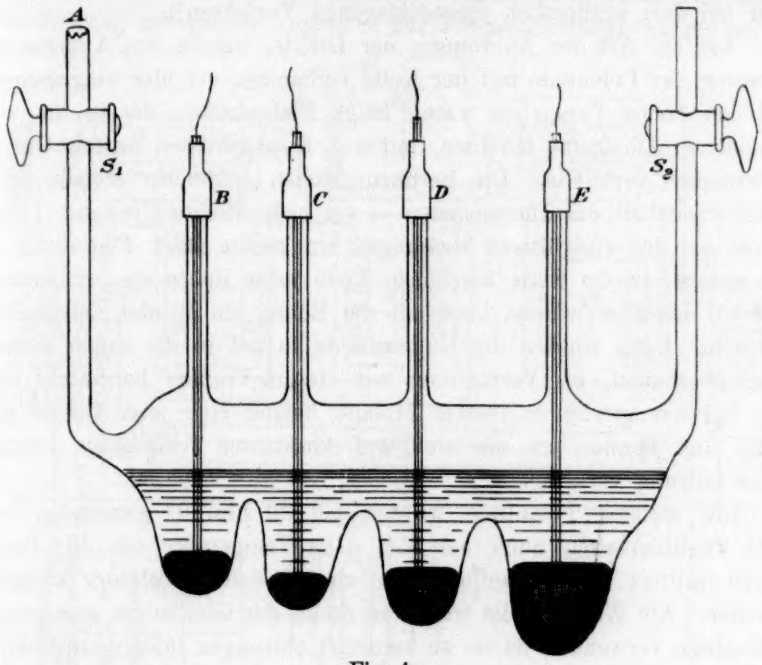



Fig. 4.

Pipette, die den gewünschten Elektrolyten enthielt, eingesetzt. Der entweichende Wasserstoffstrom verhinderte die Diffusion der Luft in die Kette. Wenn das Gefäss ungefähr halbvoll mit der wässerigen Lösung war, wurde die Pipette herausgezogen und der Verschluss wieder hergestellt. Auf gleiche Weise wurden geeignete Mengen der verschiedenen Amalgame und von Quecksilber in die vier Vertiefungen eingebracht. Schliesslich wurden die in enge Glasröhren eingeschmolzenen Elektroden eingeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Platinspitzen das Glas nicht berührten. $S_1$ wurde dann geschlossen, die Spirale von dem Wasserstoffbehälter abgebrochen und die Vakuumverbindung $S_2$ entfernt. Nach gelindem, mehrere Minuten langem Schütteln wurde die fertiggestellte Kette in den Thermostaten übergeführt und die Messung alsbald begonnen.

So bereitete Amalgame blieben solange wie notwendig glänzend und zeigten keine Anzeichen von Oxydation. Es ist klar, dass Hulett und De Lury die ziemlich ähnliche Beschreibung durch Richards und Forbes nicht vollständig gelesen haben, sonst hätten sie nicht die Ansicht ausgesprochen, dass die Methode mit Fehlern behaftet sei, welche nur bei den vorläufigen Versuchen vorhanden waren, nicht aber bei dem schliesslich eingeschlagenen Verfahren[1]).

Auf die Art der Anordnung der Drähte, welche den Apparat zur Messung der Potentiale mit der Kette verbanden, sei hier eingegangen. Bei den ersten Versuchen waren lange Platindrähte, die in die verschiedenen Amalgame tauchten, mit den Kupferdrähten mittels Quecksilbernäpfen verbunden. Die Berührungstellen ungleicher Metalle lagen somit ausserhalb des Thermostaten — ein bedenklicher Umstand. Daher wurde bei den endgültigen Messungen ein kurzes Stück Platindraht in das untere, in die Kette tauchende Ende jeder Röhre eingeschmolzen, und auf denselben wurde, innerhalb der Röhre, ein Tropfen Quecksilber gebracht. Dann wurden die Kupferdrähte to tief in die engen Röhren hineingeschoben, bis Verbindung mit diesem Tropfen hergestellt war. Die Berührungstelle ungleicher Metalle befand sich jetzt tief in der Kette und konnte, da sie sich auf konstanter Temperatur befand, keine Störung verursachen.

Die meisten Potentiale wurden bei 30 und 0° gemessen, und viele Thalliumketten auch bei 15°. Die Temperatur des 30°-Bades wurde mittels eines empfindlichen elektrischen Regulators konstant gehalten. Als Wärmequelle wurde an Stelle der Glühlampe eine grosse Heizspirale verwendet, da sie zu keinerlei Störungen infolge strahlender Energie Anlass gibt, falls die Heizung häufig in Wirksamkeit tritt. Die Temperatur dieses Bades war immer innerhalb 0·01° konstant. Das 15°-Bad war ganz ähnlich eingerichtet, ausgenommen dass es mit einer Kaltwasserspirale ausgestattet war, um die höhere Temperatur der Umgebung kompensieren zu können. Zur Herstellung des 0-Bades wurde ein Metallbehälter mit reinem, fein gestossenem und mit destilliertem Wasser bedecktem Eis gefüllt. Dieser Behälter wurde in einen grössern gestellt und der Zwischenraum mit Eis ausgefüllt, und der äussere Kasten wurde seinerseits fest in Sägespäne gepackt. Diese Anordnung gab eine äusserst konstante Temperatur. Die Temperaturen aller Thermostaten wurden mit kleinen, auf 0·005° ablesbaren Beckmannthermo-

[1]) Vgl. Hulett und De Lury, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 1809 (1908) mit Richards und Forbes, Publication of Carnegie Institution of Washington Nr. 56, 40 (1906).

metern bestimmt. Sie waren durch Vergleich mit einem sehr genauen Reichsanstaltthermometer geeicht, wobei alle Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden, die notwendig sind, um die Temperatur auf 0·01° zu ermitteln.

**Der Apparat zur Potentialmessung.**

Beträchtliche Zeit wurde auf die Ausarbeitung eines für diese Untersuchung geeigneten Apparates zur Potentialmessung aufgewendet.

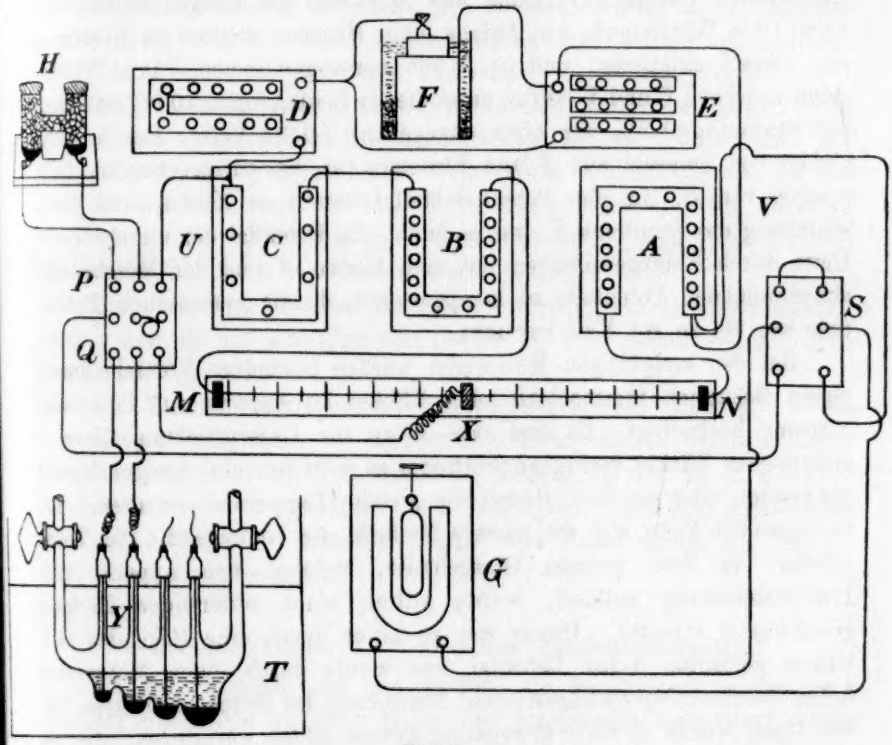



Fig. 5.

Die von Richards und Forbes benutzte Anordnung war allerdings wahrscheinlich auf 0·000005 Volt genau, doch war sie kompliziert und erforderte mühselige Kalibrierungen. Überdies schien es wünschenswert, sich von der Benutzung des 1-Voltelementes frei zu machen und den Potentialabfall unmittelbar mit dem Westonnormalelement zu vergleichen. Die schliesslich verwendete Anordnung ist in Fig. 5 wiedergegeben. Sie wurde unter Mitwirkung von R. N. Garrod-Thomas ausgearbeitet und auch zu seiner später zu beschreibenden Untersuchung verwendet.

Eine grosse Daniellkette wurde zur Erzeugung des Potentialabfalles verwendet. Während des Gebrauches erwies es sich als am vorteilhaftesten, sie durch einen Widerstand von ungefähr 300 Ohm in dem Kasten *E* kurzgeschlossen zu halten. Der rohe Widerstandskasten *D* war so eingestellt, dass der Potentialabfall zwischen den Punkten *U* und *V* 1·0184 Volt betrug, gemessen gegen die Normalkette *H*. *C* war ein konstanter Widerstand von 9000 Ohm. *A* und *B* waren Widerstandskästen von je 1111 Ohm, und *MN* war ein Manganindraht von 1·063 Ohm Widerstand. Am Anfang einer Messung wurden im Kasten *A* alle Stöpsel eingesetzt, und in *B* alle herausgenommen. Der Widerstand zwischen *U* und *V* betrug unter diesen Bedingungen 10112·06 Ohm, der Spannungsabfall, wie oben angegeben, 1·0184 Volt. Durch Ausziehen von Stöpseln aus *A* und Einsetzen in die entsprechenden Öffnungen von *B*, um den Potentialabfall konstant zu halten, und Verschiebung des Schlittens *X*, war es leicht, das Potential der unbekannten Kette durch Entgegenschalten des vom Kasten *A* und der Messbrücke abgenommenen Potentials zu kompensieren, da die gemessenen Potentiale nie bis zu 0·1 Volt betrugen.

Bei den endgültigen Messungen wurden besondere Vorsichtsmassregeln bezüglich thermoelektrischer Effekte im Apparat zur Potentialmessung beobachtet. Es sind zwei Wege zur Unterdrückung thermoelektrischer Effekte verfügbar, entweder es wird nur ein einziges Metall verwendet, oder es wird überall die gleiche Temperatur erhalten. Im vorliegenden Falle war die letztere Methode die bequemere. Die Temperatur in dem grossen Glasgehäuse, welches den Apparat zur Potentialmessung enthielt, wurde mittels eines rotierenden Fächers gleichförmig erhalten. Dieser war an einer durch eine Ecke des Gehäuses geführten Achse befestigt und wurde durch einen Motor mit hoher Geschwindigkeit angetrieben. Berührung des Brückenschlittens mit der Hand wurde durch Verwendung zweier Fäden vermieden, die an entgegengesetzten Seiten von *X* befestigt waren und durch kleine Löcher an den Enden des Gehäuses gingen. Die endgültige Brückeneinstellung wurde bei geschlossenem Gehäuse vorgenommen. Auf diese Weise wurde eine weitere häufige Quelle von Unregelmässigkeiten vermieden und eine Verbesserung der Ablesungen erzielt. Das Zimmer, in dem sich der ganze Apparat befand, wurde auf möglichst konstanter Temperatur gehalten.

Beim Suchen nach den Ursachen der noch übrig bleibenden Schwankungen ergab sich, dass das Galvanometer durch die Nähe des Beobachters und noch mehr durch die Wärmewirkungen infolge der

Handhabung der Wippe $S$ mit der Hand beeinflusst wurde. Deshalb wurde das Galvanometer in einige Entfernung vom Apparat gebracht und an eine sehr feste Wand angeschraubt. Die Verbindungen wurden durch isolierte, in Glasröhren eingeschlossene Kupferdrähte hergestellt. Das Galvanometergehäuse wurde in Filz gepackt und mit einer Kupferhülle bedeckt. Der Spiegel blieb durch ein kleines Loch sichtbar. Das Instrument wurde mit Fernrohr und Skala abgelesen, die sich in ca. 130 cm Entfernung befanden. Die Wippe $S$ wurde in das Gehäuse gesetzt und mittels eines langen Fadens von aussen gehandhabt, wobei der Beobachter in einiger Entfernung am Teleskop sass.

Der Widerstandskasten $A$ wurde durch Substitution geeicht. Es wurde eine empfindliche Wheatstonesche Brücke benutzt, und die Korrektionen der verschiedenen Widerstände wurden gerade so bestimmt und aufnotiert, als ob es Gewichte wären[1]). Die wichtige Beziehung, dass 1000 Ohm in $A$ innerhalb 0·01% genau ein Neuntel der 9000 Ohm in $B$ sein sollen, wurde festgestellt.

Der oben beschriebene verbesserte Apparat zur Potentialmessung erwies sich als auf ein Mikrovolt (0·000001 Volt) genau — ein hoher Grad von Präzision.

Die Westonnormalelemente wurden aus reinem Material — wie von Hulett empfohlen — hergestellt. Diese Ketten wurden untereinander und auch mit drei ähnlichen Ketten, die Dr. H. L. Frevert liebenswürdigerweise geliehen hatte, verglichen. Sie alle ergaben bei 20° auf 0·0001 Volt denselben Wert, und daher wurde für sie die E. K. 1·0184 angenommen.

### Elektromotorische Kraft zwischen Thalliumamalgamen.

Mit dem Apparat und den Stoffen, die beschrieben worden sind, wurden Messungen an einer Reihe von Amalgamen ausgeführt. Zum bessern Verständnis der Methode, sei die Beschreibung eines Vorversuches ausführlich angegeben. Amalgam I wurde in dem geschlossenen Apparat hergestellt, indem in 180·557 g Quecksilber diejenige Thalliummenge ausgeschieden wurde, die 0·9473 g Silber (in einem Coulometer im selben Stromkreis niedergeschlagen) äquivalent waren, das sind 1·7915 g Thallium. Demnach enthielt das Amalgam 0·9822 Gewichtsprozent Thallium.

Ein Teil dieses Amalgams wurde in eine der becherartigen Vertiefungen der „vielfachen" Kette eingeführt und ein anderer, gewogener

[1]) Richards, Proc. Am. Chem. Soc. 22, 144 (1900).

Teil ohne Berührung mit Luft in eine andere Vertiefung, woselbst es durch Zusatz einer gewogenen Menge des reinen Quecksilbers, welches wie beschrieben unter Wasserstoff aufbewahrt worden war, verdünnt wurde. Die zweite Vertiefung enthielt 36·513 g Quecksilber und erhielt 25·721 g Amalgam. Es ist hieraus leicht zu berechnen, dass das verdünnte Amalgam einen Gehalt von 0·4059% Thallium besass. Um in der zweiten Vertiefung die Amalgame und das Quecksilber gründlich zu durchmischen, wurde die Kette eine Zeitlang sanft geschüttelt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass kein Verspritzen von einer Vertiefung in die andere stattfand. Die Kette wurde dann in den 30°-Thermostaten gebracht, und nachdem sie die Temperatur des Bades angenommen hatte, wurde mit den Ablesungen begonnen. Zwei Messungen der Kette ergaben 25·235, bzw. 25·238 Millivolt, Mittel 25·237 Millivolt.

Das Potential blieb eine beträchtliche Zeitlang konstant. Zwei ganz getrennte Messungen, die an derselben Kette 48 Stunden später ausgeführt wurden, ergaben die Werte 25·231 und 25·243, im Mittel 25·237, genau soviel wie früher. In der spätern Untersuchung war die Übereinstimmung von dieser Ordnung der Genauigkeit. Es werden nur Mittelwerte angegeben werden.

Es verdient, in diesem Zusammenhang hervorgehoben zu werden, dass der Elektrolyt, nachdem er 48 Stunden in dieser Weise über einem Thalliumamalgam gestanden war, sich nicht im mindesten alkalisch gegen Phenolphthalëin erwies. Diese Tatsache ist sehr befriedigend, nicht nur wegen des Thalliums, sondern weil sie es auch wahrscheinlich macht, dass die Amalgame der weniger leicht oxydierbaren Metalle, deren Oxyde weniger leicht wahrnehmbar sind, unversehrt bleiben.

Es ist von Interesse, das Ergebnis mit dem nach dem Gasgesetz berechneten idealen Werte zu vergleichen. Das nach der Formel:

$$\pi = \frac{8{\cdot}316\,.\,(273{\cdot}09^\circ)\,.\,2{\cdot}3026}{96530}\log\frac{c_m}{c_n}$$

berechnete theoretische Potential ist 23·064 Millivolt. Das sind 2·183 Millivolt oder nahezu 10% weniger als der beobachtete Wert 25·237.

Nachdem durch diese vorläufigen Versuche der Weg geebnet war, wurden vier Reihen von genauern Messungen ausgeführt. Vier Thalliumamalgam enthaltende und als *A*, *B*, *C* und *D* bezeichnete „vielfache" Ketten wurden hergestellt. In jedem Falle kam in Vertiefung 1 ein elektrolytisch hergestelltes Amalgam, und die Vertiefungen 2, 3 und 4 wurden mit dem gleichen Amalgam gefüllt, das aber (in

einer Wasserstoffatmosphäre) mit gewogenen Mengen Quecksilber verdünnt wurde.

Die mit diesen Amalgamen vorgenommenen elektrischen Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, zugleich mit den theoretischen Werten, die auf Grund der Annahme berechnet sind, dass das Gasgesetz genau gemäss der Konzentrationsgleichung:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_m}{c_n}$$

gilt.

Tabelle 2.

Elektrische Messungen mit Thalliumamalgamen.

| Bezeichnung der das Amalgam enthaltenden Vertiefung | Annähernder %-Gehalt an Thallium in den Amalgamen | Genauer Wert von $\log \frac{c_m}{c_n}$ | E. K. zwischen jedem Paar von Vertiefungen in Millivolt | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0° | | 15° | | 30° | |
| | | | Beobachtet | Theoretisch | Beobachtet | Theoretisch | Beobachtet | Theoretisch |
| $A_1$ | 0·410 | 0·56502 | 31·543 | 30·608 | 33·166 | 32·290 | 34·810 | 33·971 |
| $A_2$ | 0·111 | 0·29498 | 16·360 | 15·980 | 17·238 | 16·858 | 18·110 | 17·735 |
| $A_3$ | 0·0565 | | | | | | | |
| $B_1$ | 0·410 | 0·37694 | — | — | — | — | 23·523 | 22·664 |
| $B_2$ | 0·172 | 0·53272 | — | — | — | — | 32·408 | 32·026 |
| $B_3$ | 0·0512 | 0·27338 | — | — | — | — | 16·531 | 16·436 |
| $B_4$ | 0·0269 | | | | | | | |
| $C_1$ | 1·8456 | 0·54518 | 33·897 | 29·533 | 35·511 | 31·155 | 37·134 | 32·775 |
| $C_2$ | 0·5249 | 0·35943 | 20·485 | 19·471 | 21·530 | 20·541 | 22·610 | 21·610 |
| $C_3$ | 0·2294 | 0·16340 | 9·118 | 8·852 | 9·601 | 9·338 | 10·090 | 9·824 |
| $C_4$ | 0·1575 | | | | | | | |
| $D_1$ | 0·220 | 0·47203 | — | — | — | — | 28·964 | 28·379 |
| $D_2$ | 0·074 | 0·50556 | — | — | — | — | 30·592 | 30·455 |
| $D_3$ | 0·0231 | 0·16729 | — | — | — | — | 10·114 | 10·058 |
| $D_4$ | 0·0157 | | | | | | | |

Die Messungen mit Kette *B* bei den niedrigern Temperaturen waren unbefriedigend und wurden verworfen. Kette *D* wurde nur bei 30° gemessen.

Jede beobachtete Zahl ist das Mittel aus wenigstens drei Messungen. Das $D_1 - D_2$ z. B. zeigte bei direkter Messung ein Potential von 28·969 Millivolt. $D_1 - D_3$ ergab 59·551 und $D_2 - D_3$ 30·596. Durch Subtraktion finden wir wieder $D_1 - D_2 = 28{\cdot}955$. Auf gleiche Weise wird durch Subtraktion des beobachteten Wertes für $D_2 - D_4$ von demjenigen für $D_1 - D_4$ der Wert 28·969 gefunden. Angegeben wird der Mittelwert 28·964. Das gleiche Verfahren wurde in allen Fällen befolgt.

Der Unterschied zwischen den beobachteten und den idealen Werten ist in der Regel gross. In der konzentrierten Kette $C_1 - C_2$ beläuft er sich auf 13%. Eine weitere Betrachtung der Zahlen zeigt, dass bei zunehmender Verdünnung dieser Unterschied zwischen den beobach-

teten und den berechneten Potentialen abnimmt, so dass er im Falle der sehr verdünnten Kette $D_3 - D_4$ auf nur ungefähr 0·6% sinkt. Die Abweichungen von der Theorie sind immer positiv. Die Kette gibt immer ein höheres Potential, als es sich bloss aus den Konzentrationen berechnet. Thalliumamalgamketten verhalten sich daher mit zunehmender Verdünnung ähnlich wie Kadmiumketten, obgleich bei den Thalliumketten die Abweichungen grösser sind. Zink weicht nach der entgegengesetzten Richtung ab.

Die Ergebnisse dieser Messungen und Berechnungen sind unten nach der Methode von Richards und Forbes graphisch aufgetragen worden, welche Methode ein bequemes Mittel abgibt, die Abweichung der Ketten vom Gasgesetz festzustellen. In Fig. 6 sind als Abszissen die Logarithmen der Volumina, die von einem gegebenen Gewicht amalgamierten Thalliums eingenommen werden, aufgetragen, wobei das Volumen des konzentriertesten Amalgams in Vertiefung $C_1$ als Einheit angenommen wurde. Das Fortschreiten der Kurve in der Richtung der Ordinaten zwischen den Punkten, die irgend zwei Volumina entsprechen, bedeutet den Betrag der Abweichung der E. K. der aus den beiden angeführten Amalgamen hergestellten Kette von der Theorie. Die Kurve wurde so konstruiert, dass zunächst die Resultate mit Kette $C$, dann diejenigen mit den Ketten $A$ und $B$ und schliesslich diejenigen mit der Kette $D$ aufgetragen wurden. In jedem Falle wurde, beim Fortschreiten der Zeichnung, mit dem „Mutteramalgam" bei der ihm zukommenden Konzentration auf der schon gezeichneten Kurve angefangen, und dieses Verfahren legte notwendigerweise die andern, mit dieser bestimmten Kette erhaltenen Punkte fest. Wäre nach einem ausgezeichneten Vorschlag von Hulett und De Lury in jede Kette ein zweiphasiges Amalgam, das ein konstantes Potential besitzt, eingeführt worden, so würde die Konstruktion dieser Kurve etwas erleichtert worden sein, aber das endgültige Resultat wäre das gleiche gewesen. In diesem Falle wäre grössere Sorgfalt hinsichtlich vollkommener Temperaturkonstanz notwendig gewesen. Die Regelmässigkeit der Kurve spricht sehr für die Genauigkeit der Messungen.

Die Kurve für die Thalliumamalgame ebenso wie diejenigen für Zink und für Kadmium zeigt, dass, wenn die Verdünnung gesteigert wird, das Potential jeder Zelle den Forderungen des einfachen Konzentrationsgesetzes immer besser und besser entspricht, d. h. die Neigung der Kurve wird immer geringer. Vollkommen horizontaler Verlauf würde vollständige Erfüllung des Gasgesetzes bedeuten. Die regelmässige Form der Kurve zeigt an, dass in den verdünntern Amalgamen

keine Oxydation, die tückischste Fehlerquelle bei derartigen Arbeiten, eintritt. Thalliumamalgame sind gegen Oxydation äusserst empfindlich, und die Vermeidung der letztern bei den Messungen ist sehr erfreulich.

Die durch diese Kurve dargestellten Resultate werden später im Zusammenhang mit den Ergebnissen für die andern Metalle erörtert werden.

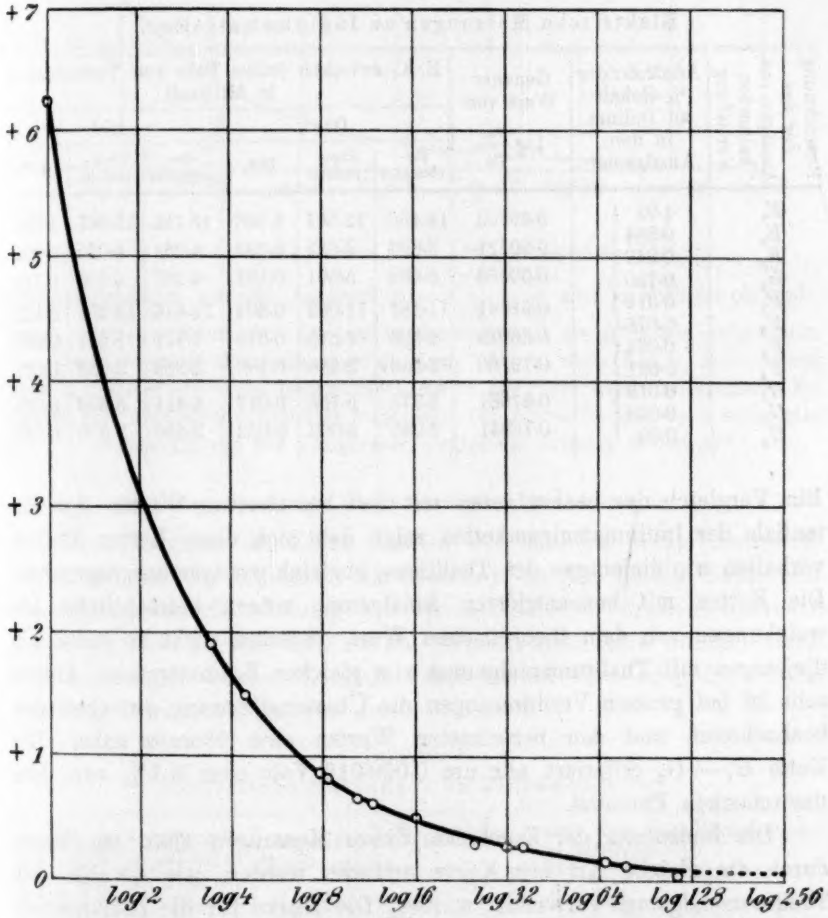



Fig. 6.

**Die elektromotorische Kraft zwischen Indiumamalgamen.**

Indiumamalgame wurden jetzt auf gleiche Weise untersucht. Sie waren auf die auf Seite 137 beschriebene Weise hergestellt worden, und alle Verdünnungen wurden innerhalb der Kette in einer Wasser-

stoffatmosphäre mit den gleichen Vorsichtsmassregeln wie beim Thallium vorgenommen. Bei der Berechnung des Konzentrationsverhältnisses wurden Dichtekorrektionen angebracht. Die Messungen der E. K. und die theoretischen, aus dem Konzentrationsgesetz berechneten Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Elektrische Messungen an Indiumamalgamen.

| Bezeichnung der das Amalgam enthaltenden Vertiefung | Annähernder %-Gehalt an Indium in den Amalgamen | Genauer Wert von $\log \frac{c_m}{c_n}$ | E. K. zwischen jedem Paar von Vertiefungen in Millivolt | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0° | | | 30° | | |
| | | | Beobachtet | Theoretisch | Diff. | Beobachtet | Theoretisch | Diff. |
| $E_1$ | 1·92 | 0·69705 | 14·455 | 12·587 | 1·868 | 15·786 | 13·967 | 1·819 |
| $E_2$ | 0·384 | | | | | | | |
| $E_3$ | 0·242 | 0·20111 | 3·823 | 3·631 | 0·192 | 4·231 | 4·030 | 0·201 |
| $E_4$ | 0·120 | 0·30466 | 5·692 | 5·501 | 0·191 | 6·287 | 6·106 | 0·181 |
| $F_1$ | 0·319 | 0·61381 | 11·387 | 11·083 | 0·304 | 12·616 | 12·301 | 0·315 |
| $F_2$ | 0·078 | | | | | | | |
| $F_3$ | 0·034 | 0·36079 | 6·588 | 6·515 | 0·073 | 7·311 | 7·231 | 0·080 |
| $F_4$ | 0·021 | 0·19750 | 3·666? | 3·566 | 0·100? | 3·989 | 3·958 | 0·031 |
| $G_1$ | 0·016 | 0·31887 | 5·775 | 5·758 | 0·017 | 6·411 | 6·390 | 0·021 |
| $G_2$ | 0·008 | | | | | | | |
| $G_3$ | 0·00 | 0·16941 | 3·035 | 3·003 | 0·032 | 3·430 | 3·390 | 0·040 |

Ein Vergleich der beobachteten mit den berechneten Werten der Potentiale der Indiumamalgamketten zeigt, dass sich diese Ketten ähnlich verhalten wie diejenigen des Thalliums, obgleich weniger ausgesprochen. Die Ketten mit konzentrierten Amalgamen zeigen beträchtliche Abweichungen von dem theoretischen Wert, indessen nicht so hohe wie diejenigen mit Thalliumamalgamen von gleicher Konzentration. Anderseits ist bei grossen Verdünnungen die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten eine überaus nahe. Die Kette $G_1 - G_2$ differiert nur um 0·000019 Volt oder 0·3 % von dem theoretischen Potential.

Die Bedeutung der Ergebnisse dieser Messungen kann am besten durch die gleiche Art von Kurve erläutert werden, wie sie bei den Thalliumamalgamen verwendet wurde. Die Kurve für die Indiumamalgame ist in Fig. 7 wiedergegeben. Wie vorher sind die gewöhnlichen Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen und die Abweichungen von dem einfachen Konzentrationsgesetz als Ordinaten aufgetragen. Das Zeichen der Krümmung ist dasselbe wie beim Thallium, da beide in der gleichen Richtung von der Theorie abweichen.

Die Bedeutung dieser Kurve wird ebenfalls später diskutiert werden.

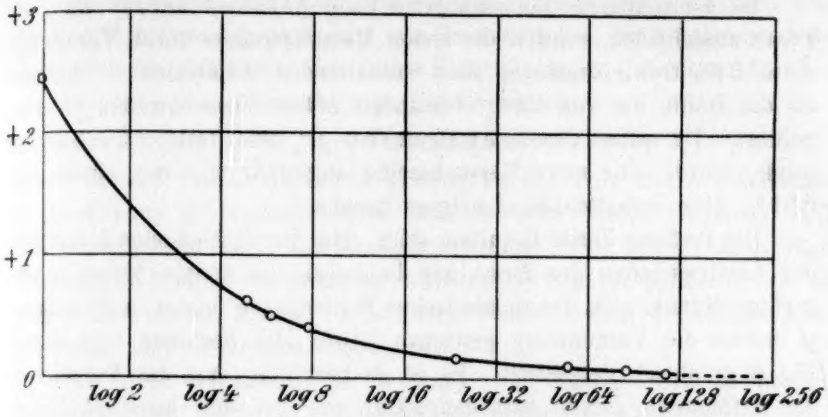



Fig. 7.

Die Abweichungen der E. K. von Indiumamalgamen.

Die Abweichungen von dem Ausdruck $\pi = \frac{RT}{3F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ sind in Millivolt als Ordinaten, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Das konzentrierteste Amalgam enthielt dem Gewicht nach 1·92 % Indium und 98·08 % Quecksilber. Eine horizontale Linie in der Figur würde vollkommene Erfüllung des Konzentrationsgesetzes bedeuten. Die Kurve ist fast, wenn nicht ganz unabhängig von der Temperatur, wenigstens zwischen 0 und 30°.

### Elektromotorische Kraft zwischen Zinnamalgamen.

Die Amalgame des Zinns wurden auf ähnliche Weise hergestellt wie diejenigen des Indiums. Als Elektrolyt in den Ketten diente eine ungefähr halbnormale Lösung von Stannochlorid. Vor dem Gebrauch wurde sie über reinem Zinn stehen gelassen und dann unter Wasserstoff aufbewahrt. Grosse Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Gegenwart von Stanniverbindungen auszuschliessen.

Tabelle 4.

Elektrische Messungen an Zinnamalgamen.

| Bezeichnung der das Amalgam enthaltenden Vertiefung | Annähernder %-Gehalt an Zinn in den Amalgamen | Genauer Wert von $\log \frac{c_m}{c_n}$ | E. K. zwischen jedem Paar von Vertiefungen in Millivolt | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0° | | | 30° | | |
| | | | Beobachtet | Theoretisch | Differenz | Beobachtet | Theoretisch | Differenz |
| $H_1$ | 0·66 | 0·51495 | 7·632 | 13·949 | — 6·317 | 13·182 | 15·480 | — 2·298 |
| $H_2$ | 0·20 | 0·41401 | 10·614 | 11·213 | — 0·599 | 11·820 | 12·447 | — 0·627 |
| $H_3$ | 0·077 | | | | | | | |
| $J_1$ | 0·210 | 0·53655 | 13·612 | 14·532 | — 0·920 | 15·156 | 16·128 | — 0·972 |
| $J_2$ | 0·061 | 0·36025 | 9·548 | 9·758 | — 0·210 | 10·622 | 10·829 | — 0·207 |
| $J_3$ | 0·027 | | | | | | | |
| $J_4$ | 0·016 | 0·21345 | 5·715 | 5·781 | — 0·066 | 6·371 | 6·416 | — 0·045 |

Da konzentrierte Zinnamalgame beim Abkühlen auf 0° ein feste Phase ausscheiden, wurden die ersten Messungsreihen durch Verdünnen eines 0·66 Gewichtsprozent Zinn enthaltenden Amalgams — weniger als die Hälfte der von Cady benutzten höhern Konzentration — ausgeführt. Da selbst dieses Amalgam bei 0° eine feste Ausscheidung zeigte, wurde eine neue Versuchsreihe angestellt, die mit einem nur 0·21 % Zinn enthaltenden Amalgam begann.

Die Prüfung dieser Resultate zeigt, dass die beobachteten Potentiale der Amalgamketten des Zinns wie diejenigen der andern bisher untersuchten Metalle sich den theoretischen Forderungen immer mehr nähern, je weiter die Verdünnung getrieben wird. Die Resultate sind durch Fig. 8 graphisch dargestellt. Es ist zu beachten, dass das Vorzeichen der Krümmung gerade entgegengesetzt wie bei den sonst ähnlichen Kurven für die Kadmium-, Thallium- und Indiumamalgame ist, da Zinn in der entgegengesetzten Richtung von der Theorie abweicht. In dieser Hinsicht ist das Zinn dem Zink ähnlich.

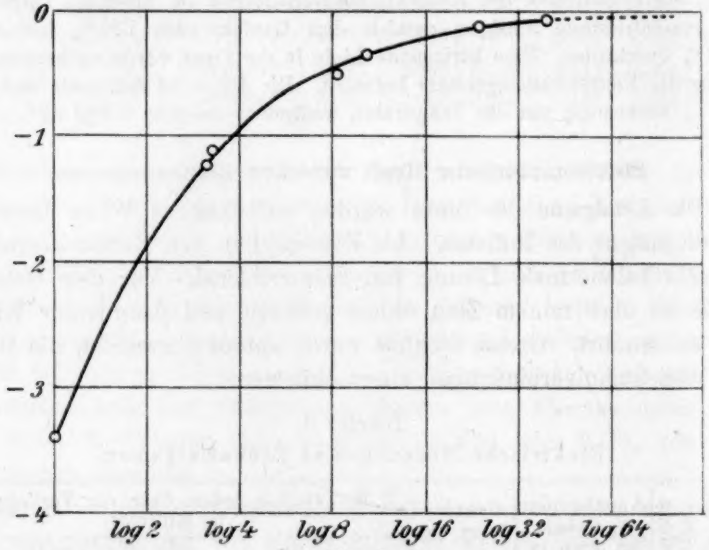



Fig. 8.

Die Abweichungen der E. K von Zinnamalgamen.

Die Abweichungen von dem Ausdruck $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ sind in Millivolt als Ordinaten, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Das konzentrierteste Amalgam enthielt dem Gewicht nach 0·66 % Zinn und 99·34 % Quecksilber. Eine horizontale Linie in der Figur würde vollkommene Erfüllung des Konzentrationsgesetzes bedeuten. Diese Kurve gilt für 30°. Das konzentrierteste Amalgam gab bei 0° eine feste Ausscheidung.

Im Falle der Zinnamalgamketten ist vollständiger Ausschluss von Sauerstoff notwendig, nicht nur aus Rücksicht auf die Amalgame, sondern auch um die Beständigkeit des Elektrolyten zu sichern, da Stannochlorid, der Luft ausgesetzt, nach der Gleichung:

$$3\,SnCl_2 + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = 2\,SnClOH + SnCl_4$$

rasch basisch wird. Wenn die Lösung an der Luft mit Zinnamalgam in Berührung ist, verläuft diese Reaktion sehr rasch, vielleicht weil das Stannichlorid durch das Amalgam reduziert wird. Die Bildung von Stannichlorid sollte das Potential erniedrigen, und die Konstanz der an den verschiedenen Ketten beobachteten Werte beweist die völlige Ausschaltung aller derartigen Störungen.

Mit dem Gedanken, die Wirkung von Stannichlorid zu prüfen, aber ohne viel Hoffnung, Resultate, die einem vierwertigen Ion völlig entsprechen würden, zu erzielen, wurde ein weiterer Versuch gemacht, eine Zinnamalgamkonzentrationskette unter Benutzung eines Elektrolyten, welcher zuerst reines Stannichlorid enthielt, zu messen. Reines Zinn wurde in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch wiederholtes Kochen mit frischen Zusätzen von Salzsäure entfernt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, der grösste Teil der freien Säure mit Natronlauge neutralisiert und die das ganze Zinn in der höchsten Oxydationsstufe enthaltende Lösung in das Gefäss der Kette gebracht.

Unter diesen Bedingungen liessen sich mit keinem der Zinnamalgame konstante Ablesungen erhalten. Es wurde aber der Beweis erbracht, dass dieser Elektrolyt das Bestreben hatte, niedrigere Potentiale zu liefern als diejenigen, die mit Stannochlorid erhalten wurden. So wurde z. B. mit einer Kette, deren berechnetes Potential bei vierwertigem Zinn 0·01605 und 0·0321 bei zweiwertigem Zinn wäre, ein Wert von 0·0262 erhalten. Offenbar befindet sich, wie wir erwartet hatten, ionisiertes vierwertiges Zinn nicht in einem elektrochemischen Gleichgewichtszustand mit Zinnamalgam.

Cady[1]) war der Ansicht, dieses Gleichgewicht durch Verwendung von Kaliumstannat als Elektrolyt erreicht zu haben; unserer Ansicht nach ist es aber äusserst zweifelhaft, ob in einer Lösung eines Stannats das vierwertige Zinnion mit einem Zinnamalgam in umkehrbarem Gleichgewicht steht. Unsere praktische Erfahrung bestätigt die Folgerung. Wir versuchten eine Kette mit einer Lösung von Natriumstannat als

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 551 (1898). Es sei noch auf einen andern schwerwiegenden Fehler in Cadys Abhandlung hingewiesen, der in gebührender Weise hervorgehoben worden ist (daselbst **3**, 107 [1899]). Diese ganze Untersuchung Cadys wurde unter Leitung von W. D. Bancroft ausgeführt.

Elektrolyt zu messen, konnten aber keine nur annähernd konstanten Potentiale erhalten.

Wir bedauern, feststellen zu müssen, dass auch ein anderer Umstand auf die Fragwürdigkeit der Cadyschen Arbeit mit Zinn hinweist. Roozeboom und van Heteren haben gezeigt, dass bei 25° Zinnamalgame mit einem Gehalt von 1·2 bis 99 „Atomprozent" Zinn das gleiche Potential geben, da zwei Phasen von unveränderlicher Zusammensetzung vorliegen — eine 1·2 „Atomprozent" Zinn enthaltende flüssige Phase und eine feste Phase mit 99% Zinn. Aber Cady nahm an, dass er ein Zinnamalgam von 1·73 Gewichtsprozent oder nahezu 3 Atomprozent hergestellt hätte, als er bei seinen Bemühungen, das Potential einer Kette zu messen, in der sich Zinn vierwertig verhielt, Kaliumstannat als Elektrolyten verwendete. Er berechnete das Konzentrationsverhältnis auf Grund des von ihm angenommenen Prozentgehaltes[1]). Im Lichte der Untersuchung von Roozeboom und van Heteren erscheint diese Arbeit offenbar fehlerhaft, da das konzentrierteste Amalgam in der Kette nicht mehr wie 0·8 Gewichtsprozent Zinn enthalten haben konnte, und da das verdünntere Amalgam durch Zinnkristalle, die bei der Verdünnung aufgelöst wurden, in Mitleidenschaft gezogen worden sein mochte. Sicherlich kommt Cadys Arbeit über Zinn keine Bedeutung zu.

### Der Temperaturkoeffizient der Amalgamketten.

Da alle Potentiale bei zwei oder drei Temperaturen gemessen worden sind, so steht nun die Berechnung des Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Ketten im Mittelpunkt des Interesses. Es empfiehlt sich, den Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta \pi}{\Delta T}$ über ein begrenztes Temperaturintervall durch das Potential bei 0° zu dividieren, um die mit den verschiedenen Amalgamen im selben Intervall erhaltenen Werte zu vergleichen.

Die Werte der so erhaltenen Grösse $\frac{\Delta \pi}{\pi_0 \Delta T}$ für die Thallium-, Indium- und Zinnamalgame sind in der folgenden Tabelle angegeben, berechnet nach den schon mitgeteilten elektromotorischen Kräften. Die Änderung der E. K. zwischen 0 und 15° war im wesentlichen immer gleich derjenigen zwischen 15 und 30°. Wegen der verhältnismässig

[1]) Prof. Cady hatte die Güte, wegen der Angaben nochmals in seinen Laboratoriumsjournalen nachzusehen, und er findet, dass der Fehler nicht von einem Irrtum beim Korrekturenlesen, sondern von der Unkenntnis der Löslichkeit von Zinn in Quecksilber herrührte.

geringen Änderung der E. K. sind 15° ein ziemlich geringes Bereich für diesen Zweck. Deshalb ist unten das ganze Bereich von 30° als Grundlage für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten angenommen.

Die in Tabelle 5 angeführten Werte sind nach der Konzentration des konzentriertesten Amalgams in jeder Kette geordnet. So ist der Einfluss der Konzentration auf den Temperaturkoeffizienten mit einem Blick zu übersehen.

Tabelle 5.

Temperaturkoeffizienten der E. K.

| Thalliumamalgame | | | Indiumamalgame | | | Zinnamalgame | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bezeichnung der Kette | % Thallium i. konzentriertesten Amalgam jed. Kette | $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T}$ 0 bis 30° | Bezeichnung der Kette | % Indium im konzentriertesten Amalgam jed. Kette | $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T}$ 0 bis 30° | Bezeichnung der Kette | % Zinn im konzentriertesten Amalgam jed. Kette | $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T}$ 0 bis 30° |
| $C_1-C_2$ | 1·85 | 0·00319 | $E_1-E_2$ | 1·92 | 0·00309 | $J_1-J_2$ | 0·21 | 0·00378 |
| $C_2-C_3$ | 0·52 | 0·00350 | $E_2-E_4$* | 0·38 | 0·00350 | $H_2-H_3$ | 0·20 | 0·00380 |
| $A_1-A_2$ | 0·41 | 0·00346 | $F_1-F_2$ | 0·32 | 0·00360 | $J_2-J_4$ | 0·06 | 0·00378 |
| $C_3-C_4$ | 0·23 | 0·00355 | $F_2-F_4$* | 0·08 | 0·00354 | | | |
| $A_2-A_3$ | 0·11 | 0·00357 | $G_1-G_2$ | 0·015 | 0·00364 | | | |

* Die Ketten $E_2-E_3$ und $F_2-F_3$ hatten so geringe elektromotorische Kräfte, dass die genaue Messung der Temperaturkoeffizienten die Leistungsfähigkeit des Apparates überstieg. Daher wurden diese Ketten mit den Ketten $E_3-E_4$, bzw. $F_3-F_4$ für den vorliegenden Zweck verbunden. Es sei hervorgehoben, dass der bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Indiumketten in Frage kommende Fehler ziemlich gross ist, da die Potentiale infolge der Dreiwertigkeit des Metalles klein sind.

Obgleich diese Resultate nicht ganz regelmässig sind und Zeichen experimenteller Unvollkommenheiten an sich tragen, so ist ihre allgemeine Tendenz klar.

Die Temperaturkoeffizienten der Thallium- und Indiumamalgame zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die konzentrierten Amalgame geben einen viel niedrigern Wert als 0·00366 (der Ausdehnungskoeffizient der Volumeneinheit eines vollkommenen Gases), bei steigender Verdünnung aber nähert sich der Koeffizient dem idealen Wert immer mehr. Die verdünnteste gemessene Indiumkette gab den Wert 0·00364, sehr angenähert den theoretischen Wert. Diese selbe Kette gab ein Potential, das von dem von der Formel von v. Türin geforderten nur um 0·4% abwich. Wenn sich demnach die E. K. den Forderungen der Gasgesetze nähert, tut dies der Temperaturkoeffizient gleichfalls.

**Anwendung der Gleichung von Cady.**

Die Gleichung von Cady behauptet, dass die Abweichung von der einfachen Gleichung v. Türins von der Verdünnungswärme der Amalgame herrührt. Beim Vergleich dieser Gleichung:

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n} \tag{3}$$

mit der Helmholtzschen Gleichung:

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + T \frac{d\pi}{dT} \tag{1}$$

zeigt sich, dass, wenn erstere wirklich gelte, die letzten Ausdrücke der Gleichungen identisch sein würden. Darauf ist von Cady hingewiesen worden.

Indem wir die zweiten Ausdrücke einander gleich setzen und durch $T$ dividieren, erhalten wir:

$$\frac{R}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n} = \frac{d\pi}{dT}. \tag{4}$$

Das bedeutet: Der Temperaturkoeffizient sollte von dem Verhältnis der Konzentrationen, nicht von der E. K., welche sie zufällig ausüben, abhängen.

Diese Folgerung lässt sich leicht durch die zur Verfügung stehenden Daten prüfen. Die folgende Tabelle enthält einen Vergleich der beiden Glieder dieser Gleichung für eine Anzahl spezieller Fälle.

Tabelle 6.

Beleg für die Cadysche Gleichung.

| Amalgam von | Bezeichnung der Kette | $\frac{R}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n}$ | $\frac{\Delta \pi}{\Delta T}$ | Unterschied % |
|---|---|---|---|---|
| Thallium | $C_1 - C_2$ | 0·0001082 | 0·0001081 | 0·1 |
| „ | $B_2 - B_3$ | 0·0001057 | 0·0001035 | 1·9 |
| „ | $A_1 - A_3$ | 0·0001700 | 0·0001670 | 1·8 |
| Indium | $E_1 - E_2$ | 0·0000461 | 0·0000444 | 3·7 |
| Zinn | $J_1 - J_2$ | 0·0000532 | 0·0000515 | 3·2 |

Demnach ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ziemlich gut.

Eine aus diesen teilweisen Übereinstimmungen zu ziehende Schlussfolgerung ist dieselbe, die aus dem von Richards und Forbes untersuchten Fall des Kadmiums gezogen worden ist, dass nämlich die Cadysche Gleichung keine genaue Darstellung aller die E. K. hervorbringenden Einflüsse enthält. Anderseits erwecken diese neuen Resultate von frischem die in der frühern Abhandlung ausgedrückte

Hoffnung, dass diese Gleichung, wenn sie auch nicht vollkommen genau ist, doch in Wirklichkeit einen Schritt in der richtigen Richtung darstellt. Denn es ist undenkbar, dass alle diese Ketten, die sehr verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen, einer von ihnen nicht weniger als 13% verschiedenen von den Forderungen des Gasgesetzes, die Gleichung (4) mit Abweichungen innerhalb 4% erfüllen sollten, falls die Gleichung keine Bedeutung hätte.

Mit andern Worten ausgedrückt, kann die Bedeutung der eben im einzelnen erörterten Resultate und mathematischen Betrachtungen folgendermassen ausgesprochen werden: Die Ursache der Abweichung der tatsächlichen elektromotorischen Kräfte von Amalgamketten von den aus den Konzentrationen berechneten Werten besteht in erster Linie in der freien Energie der Änderung der chemischen Affinität, die mit der Verdünnung der Amalgame verbunden ist. Die E. K. kann als von wenigstens zwei ganz verschiedenen, sich überlagernden Erscheinungen herrührend betrachtet werden. Die eine ist die „chemische freie Energie", die sich als Wärme beim Verdünnen kundgibt, und die andere die „osmotische Energie", die auf den Konzentrationsunterschied der beiden verschiedenen Amalgame zurückzuführen ist. Bei diesen Ketten kann die ganze freie Energie des wesentlich chemischen Teiles der Veränderung als in der Form von Wärme auftretend angenommen werden, da die Wärmekapazität des Systems während der Reaktion im wesentlichen unverändert bleibt. Daher eignet sich das System besonders gut dazu, den Mechanismus der chemischen Erzeugung der E. K. zu verfolgen[1]). Dies war in der Tat der Grund, aus welchem die ganze Untersuchung unternommen wurde. Die wahrscheinlichen Ursachen der mangelhaften Genauigkeit bei der Anwendung der Cadyschen Gleichung soll in der zweiten Abhandlung erörtert werden, nachdem noch andere Resultate angegeben worden sein werden.

### Anwendung der Helmholtzschen Gleichung.

Die Wichtigkeit der Verdünnungswärme bei den Amalgamketten führt zu der Frage nach ihren genauen Werten unter den vorliegenden

[1]) Richards, Proc. Am. Acad. 38, 293 (1902). „The relation of changing heat capacity to change of free energy, etc." (Die Beziehung zwischen der Änderung der Wärmekapazität und der Änderung der freien Energie usw.) Dieses Theorem ist neuerdings von Nernst mit Hilfe einer interessanten Annahme bezüglich der Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt mathematisch entwickelt worden.

Versuchsbedingungen. Diese Werte sind überaus leicht aus der wohlbekannten Helmholtzschen Gleichung, deren Richtigkeit unbezweifelt ist, zu berechnen. Die einzige Schwierigkeit in dem vorliegenden Falle liegt in dem Umstand, dass die Temperaturkoeffizienten notgedrungen für ein ziemlich beträchtliches Temperaturintervall (30°) bestimmt wurden, da ihre Werte sonst zu klein sind. Überdies entfällt selbst dann auf sie der grösste prozentische Fehler, von allen Teilen dieser Arbeit. Glücklicherweise verhindert der fast, wenn nicht ganz lineare Verlauf des Koeffizienten dieser Metallketten die Entstehung eines beträchtlichen Fehlers infolge des erforderlichen weiten Bereiches.

Im Jahre 1882 entwickelte Helmholtz in einer schon erwähnten Abhandlung die Gleichung:

$$\pi\nu F - U = \nu F T \frac{\Delta\pi}{\Delta T}, \tag{5}$$

ein Ausdruck, der bereits in etwas anderer Anordnung als Gleichung (1) angeführt worden ist. Nach dieser Gleichung sollte die Summe der Reaktionswärme und des Produktes aus der absoluten Temperatur und dem Temperaturkoeffizienten der Änderung der freien Energie gleich der Änderung der freien Energie selbst sein.

Das bereits beschriebene experimentelle Material bietet genügend Möglichkeit, diese Gleichung auf die Amalgamketten von Thallium, Indium und Zinn anzuwenden.

Nehmen wir z. B. die Thalliumkette $C_1 - C_2$. Hier ist $\pi_0 = 0{\cdot}033897$, $\Delta\pi = 0{\cdot}003237$, $\Delta T = 30{\cdot}00°$, $T = 273{\cdot}09$, $\nu = 1$ und $F = 96530$.

Dann ist:

$$\pi_0 \nu F = \quad 3272{\cdot}1 \text{ Joule}$$

$$F\nu T \frac{\Delta\pi}{\Delta T} = \quad 2844{\cdot}4 \quad \text{„}$$

$$\text{Differenz } U = +\,427{\cdot}7 \text{ Joule}$$

Demnach sollten wir bei der Verdünnung eines nahezu zwei (1·846) Gewichtsprozent Thallium enthaltenden Amalgams mit Quecksilber auf ungefähr das dreifache (genauer das 3·5 fache) Volumen, 428 Joule oder 102 kleine Kalorien für jede 204 g Thallium erhalten. Dieses Resultat ist mit andern ähnlichen in der folgenden Tabelle 7 enthalten.

So tritt bei der Verdünnung der Zinnamalgame eine geringe Abkühlung auf, eine Schlussfolgerung, die vollkommen mit der Abweichung ihrer Potentiale von der Gleichung von v. Türin und Meyer in Übereinstimmung steht. Falls konzentriertes Amalgam zu verwenden gewesen wäre, würde das Resultat zweifellos grösser gewesen sein.

Tabelle 7.

Verdünnungswärme der Amalgame, berechnet aus den elektrischen Messungen.

| Metall | Bezeichnung der Kette | Verdünnungsbereich (% Metall) | Verdünnungswärme pro Grammatom festes Metall | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Joule | g-Kal. |
| Thallium | $C_1—C_2$ | 1·84 bis 0·53 | + 427 | + 102·3 |
| „ | $C_2—C_3$ | 0·53 0·23 | + 109 | + 26·1 |
| Indium | $E_1—E_2$ | 1·92 0·38 | + 677 | + 161·9 |
| „ | $G_1—G_2$ | 0·016 0·008 | — 4 | — 1·0 |
| Zinn | $J_1—J_2$ | 0·21 0·061 | — 69 | — 16·5 |

Es wäre gut, wenn möglich, diese Werte der Verdünnungswärmen durch das tatsächliche Experiment zu bestätigen. Unglücklicherweise ist aber eine genaue Bestimmung der Verdünnungswärme nur bei den konzentriertern Amalgamen möglich, und selbst in diesen Fällen ist sie schwer. Fünf Millionstel eines Volts in dem Potential einer Konzentrationskette entsprechen der Entwicklung eines Joule während des Transportes eines einwertigen Grammatoms. Eine Masse Amalgam, welche 1 Grammatom Thallium in dem 99fachen Gewicht Quecksilber gelöst enthielte, würde beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Quecksilber eine nicht weit von 6000 Mayer liegende Wärmekapazität aufweisen; daher würde 1 Joule eine Temperaturänderung von weniger als 0·0002° bewirken. Wegen der grossen Trägheit des Quecksilbers vermischen sich die Flüssigkeiten nicht leicht, und aus demselben Grunde entwickelt das ausgiebige Rühren viel Wärme. Die genaue Auswertung der Korrektion für das Rühren ist sehr schwer. Überdies muss die Verdünnung in einem indifferenten Gas ausgeführt werden, um Oxydation mit der sie begleitenden Wärmewirkung auszuschliessen.

Trotz dieser Schwierigkeit wurde der Versuch gemacht, die Verdünnungswärme im Falle der konzentriertern Amalgame von Thallium und Indium zu ermitteln. 1226 g eines einprozentigen Thalliumamalgams wurden mit einem gleichen Volumen Quecksilber verdünnt und ergaben in einem kalorimetrischen System mit einer Wärmekapazität von 431 Mayer eine Erhöhung von 0·015°. Bei weiterm Zusatz eines gleichen Volumens Quecksilber zu dem Gemisch, das im ersten Versuch entstanden war, erfuhr dieses erweiterte System (jetzt mit einer Wärmekapazität von 762 Mayer) eine Temperatursteigerung von nur 0·002°. Diese Wirkungen lagen in der erwarteten Richtung, hatten aber nicht die erwartete Grösse.

Die Versuche wurden in dem Apparat von Richards und Forbes ausgeführt, in dem das Vermischen durch einen Uhrwerkrührer bewirkt

wird. Zeitmangel hatte die Erbauer dieses Apparates verhindert, ihn gründlich zu erproben. Unsere jetzige Erfahrung zeigt, dass die Uhrwerkrührung unzureichend ist, und dass infolgedessen in allen Fällen eine unvollkommene Temperaturänderung beobachtet worden sein muss. Trotz der quantitativen Unzulänglichkeit dieser Resultate sind sie von qualitativem Wert, denn sie liefern den experimentellen Beweis, dass die aus der Helmholtzschen Gleichung gezogenen Schlüsse zumindest in der richtigen Richtung liegen, und dass daher die Daten, auf welchen die Schlüsse basieren, nicht mit schwerwiegenden Fehlern behaftet sind.

Im Falle des Indiums wurden 150 g eines 1·92% Indium enthaltenden Amalgams mit 600 g Quecksilber in einem kleinen Kalorimeter verdünnt. Die Gesamtwärmekapazität betrug 157 Mayer. Hier in diesem kleinern Apparat war die Rührung wirksamer, und die Temperatur stieg um 0·048°, ein Resultat, das dem erwarteten Wert näher kommt, aber immer noch unter seinem vollen Betrag bleibt. Die Berechnung des Resultates verlohnt nicht der Mühe, denn es kann keinem Zweifel unterliegen, dass dieses Ergebnis, wie die andern, einen nur qualitativen Wert besitzt.

Der geringe Zinngehalt in einem Zinnamalgam, das bei 0° ganz flüssig blieb, entspricht einer Verdünnungswärme, die im Kalorimeter eine Temperaturänderung von nur 0·002° hervorrufen würde — ein Betrag, der zu gering war, um mittels unserer Thermometer auf 5% bestimmbar zu sein. Daher war ein Versuch, dieses Experiment auszuführen, zwecklos.

Im Hinblick auf all diese Umstände neigen wir in Übereinstimmung mit Carhart zu der Ansicht, dass die elektrische Methode zur Bestimmung der Verdünnungswärmen von Amalgamen der thermochemischen vorzuziehen ist.

In diesem Zusammenhang ist beachtenswert, dass die Helmholtzsche Gleichung sofort zeigt, weshalb der Temperaturkoeffizient der E.K. dividiert durch die E.K. sich dem Ausdehnungskoeffizienten eines vollkommenen Gases nähert, wenn die Verdünnung des Amalgams fortschreitet. Um diese Beziehung zu illustrieren, mag die Gleichung in eine etwas weniger geläufige Form übergeführt werden. Die umgestellte normale Form ist:

$$\nu F T \frac{\Delta \pi}{\Delta T} = \nu F \pi - U.$$

Durch Division mit $\nu F \pi T$ erhalten wir:

$$\frac{\Delta T}{\pi \Delta T} = \frac{1}{T} - \frac{U}{\nu F \pi T}.$$

Offenbar wird, da $U$, die Verdünnungswärme, beim Fortschreiten der Verdünnung abnimmt, das letzte Glied immer kleiner und kleiner werden. Wenn schliesslich die Verdünnungswärme bei grosser Verdünnung zu vernachlässigen sein wird, wird die Gleichung die einfache Gestalt annehmen:

$$\frac{\Delta\pi}{\pi\Delta T} = \frac{1}{T}.$$

Gleichzeitig verliert die Gleichung von Cady:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n} + \frac{U}{\nu F}$$

das letzte Glied und verwandelt sich in die einfache Konzentrationsgleichung.

Es ist ebenfalls einleuchtend, dass eine positive Verdünnungswärme $(+U)$ einen hohen Wert des Potentials und einen niedrigen Wert des Temperaturkoeffizienten verursachen wird. Es wurde gefunden, dass dies beim Thallium und Indium tatsächlich der Fall war. Anderseits wird bei einer negativen Verdünnungswärme $(-U)$ das Potential niedrig und der Temperaturkoeffizient hoch sein. Dies wurde für Zinn und von Richards und Forbes für Zink gefunden.

So scheint die Theorie dieser Ketten vollständig zu sein, abgesehen von dem quantitativen Verständnis der unbedeutendern Abweichungen von der Cadyschen Gleichung. Diese Abweichungen, welche wahrscheinlich in erster Linie auf die Ungenauigkeit des einfachen Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_m}{c_n}$ als Mass der genauen, bei der Verdünnung eines Amalgams zu erhaltenden osmotischen Arbeit zurückzuführen sind, werden am besten im Lichte weiterer Daten über Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Lithium, die in der nächsten Abhandlung angegeben werden sollen, erörtert werden. Diese Abhandlung, die von einem der Verfasser dieser Arbeit gemeinsam mit R. N. Garrod-Thomas geschrieben worden ist, wird bald folgen.

## Zusammenfassung.

Die Hauptpunkte der vorliegenden Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Die Potentiale zwischen verschiedenen flüssigen Amalgamen von Thallium, Indium und Zinn sind bei 30 und 0° gemessen worden. Es sind viele Vorkehrungen gegen experimentelle Fehler getroffen worden. Die Potentiale der Thalliumketten werden als innerhalb 0·00001 Volt,

diejenigen der Indium- und der Zinnketten als innerhalb 0·000005 Volt zuverlässig betrachtet.

2. Thallium- und Indiumamalgame zeigten höhere Potentiale, als sie sich nach dem einfachen Konzentrationsgesetz berechnen, und Zinnamalgame zeigten niedrigere Potentiale, als sie dem einfachen Konzentrationsgesetz entsprechen.

3. Die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Ketten sind berechnet worden, und es fand sich, dass sie sich dem idealen Wert 0·00366 für eine Potentialeinheit nähern, wenn man sich der unendlichen Verdünnung nähert.

4. Die Gleichung von Cady ist auf die Resultate angewendet worden, und es zeigte sich, dass sie in allen drei Fällen eine ziemlich genaue Erklärung der Abweichungen von dem Konzentrationsgesetz gab.

5. Die Helmholtzsche Gleichung ist zur Berechnung der Verdünnungswärmen benutzt worden, und es zeigte sich, dass sie von den Änderungen der Temperaturkoeffizienten Rechenschaft gibt.

6. Es erwies sich als unmöglich, mit einem Zinn in vierwertiger Form, entweder als Stannichlorid oder als Natriumstannat, enthaltenden Elektrolyten befriedigende Resultate zu erzielen. In diesem Zusammenhang wurde darauf hingewiesen, dass Cady in seiner Zinnkette ein zweiphasiges Amalgam gehabt haben muss, und dass seine Resultate mit Zinn illusorisch waren.

7. Die Dichte von reinem Indium ist bestimmt worden und zu 7·28 gefunden worden.

8. Die Dichten verschiedener flüssiger Amalgame von Thallium, Indium und Zinn sind sorgfältig gemessen und mit den berechneten Werten verglichen worden.

September 1907 bis Januar 1909.

# Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Lithium. II[1]).

Von

**Theodore W. Richards und R. N. Garrod-Thomas**[2]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 1. 10.)

## Einleitung.

Gleichzeitig mit der in der vorhergehenden Abhandlung[3]) beschriebenen Arbeit wurde in dem Laboratorium eine ähnliche Untersuchung über andere Metalle begonnen. Der parallele Fortschritt dieser beiden Untersuchungen war für beide von Vorteil, denn es wurden nicht nur die Vorrichtung zur Potentialmessung und andere Apparate gemeinschaftlich benutzt, wodurch jeder Beobachter Zeit sparte, sondern die in der einen Untersuchung gewonnene Erfahrung war auch unmittelbar förderlich für die andere. Der Zweck der zu beschreibenden Untersuchung war natürlich ein ähnlicher wie derjenige der eben wiedergegebenen Arbeit, nämlich die möglichst weite Ausdehnung des Studiums flüssiger Amalgame in ihrer Beziehung zur thermodynamischen Theorie und zur wesentlichen Natur der Lösungen und der galvanischen Kette. Die vorliegende Abhandlung enthält, wie der Titel besagt, eine experimentelle Untersuchung der flüssigen Amalgame von Zink, Blei, Kupfer und Lithium. Es wird klar werden, dass die theoretische Diskussion dieser Ergebnisse, und der schon mitgeteilten betreffs Kadmium, Thallium, Indium und Zinn viel Licht auf diese allgemeinen Fragen wirft, und man wird sehen, dass die Ausbeute den Aufwand an Zeit und Mühe auf diese einigermassen anspruchsvolle Untersuchung rechtfertigte.

---

[1]) Diese Abhandlung ist die abgekürzte Wiedergabe eines Teiles einer Monographie, Publication 118 of the Carnegie Institution of Washington: Wegen weiterer Einzelheiten sei der Leser auf jene Monographie verwiesen.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[3]) T. W. Richards und J. H. Wilson, Carnegie Institution of Washington, Publication **119**, 1, 37 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 129 (1910).

**Zinkamalgame.**

Die mit der Verdünnung von Zinkamalgamen verbundenen Energieänderungen sind neuerdings in diesem Laboratorium von Richards und Forbes[1]) untersucht worden. Zinkamalgame von verschiedenen Konzentrationen zwischen 0·9 bis ungefähr 0·015 % Zink wurden durch einen Elektrolyten, der aus wässeriger Zinksulfatlösung bestand, verbunden; und die Potentiale der so entstehenden Konzentrationsketten wurden gemessen und mit den theoretischen Potentialen verglichen, die sich aus einer aus der von Türinschen Formel[2]) abgeleiteten Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

ergeben.

Es wurde auch bei einer Kette ein Versuch gemacht, die Wärme zu bestimmen, welche das Amalgam von der Konzentration $c_1$ bei der Verdünnung auf die Konzentration $c_2$ entwickeln oder aufnehmen würde. Bei diesem Versuch absorbierte ein 0·9 %iges Zinkamalgam bei der Verdünnung mit seinem eigenen Gewicht Quecksilber 52 Joule pro g-Atom Zink.

Es schien sehr wünschenswert, dieses thermochemische Resultat durch Anwendung der Helmholtzschen Gleichung:

$$\nu \pi F - U = \nu F T \frac{\Delta \pi}{\Delta T}$$

mittels der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der E.K. zu bestätigen. Zeitmangel verhinderte dies bei der frühern Arbeit, daher wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.

Die Aufgabe erforderte offenbar nur die Ausdehnung der Arbeit von Richards und Forbes auf zwei verschiedene Temperaturen, aber die Ausführung der Arbeit war weniger leicht, als erwartet wurde. Da der Wert von $\Delta\pi$, der bei der obigen Kette zu erwarten wäre, sehr klein ist, erwies es sich als notwendig, $\Delta T$ einigermassen gross zu machen. Zuerst wurden Messungen bei 30, 15 und 0° gemacht, aber das Intervall von nur 15° ist zu klein, um eine genaue Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu gestatten, und daher wurden in den endgültigen Versuchen nur Messungen bei 30 und 0° angestellt.

Der grösste Teil dieser Untersuchung wurde auf ganz gleiche Weise ausgeführt, wie die frühere Arbeit und die Dichten der Amalgame wurden aus diesen Resultaten entnommen. Die Reinigungsmethoden

[1]) Carnegie Institution of Washington, Publication **56**, 36 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 340 (1890).

des Zinks, Zinksulfats und Quecksilbers, die Art der Herstellung der Amalgame, das Einschmelzen derselben in Wasserstoff, ihre Einführung in die Kette und ihre Verdünnung mit Quecksilber, das in Wasserstoff destilliert und eingeschmolzen worden war, waren in jeder Hinsicht gleich.

Der zur Potentialmessung benutzte Apparat hatte indessen eine erhebliche Abänderung erfahren. Wenn in einer Kette eines zweiwertigen Metalles, wo $\frac{c_1}{c_2} = 2$, zwischen einem Temperaturkoeffizienten von 0·00366 und 0·00367 unterschieden werden soll, darf der Fehler der Messung des Potentials bei 30 und bei 0° 0·000002 Volt nicht übersteigen. Daher war klar, dass ein empfindlicherer Apparat zur Potentialbestimmung benutzt werden musste, als der von Richards und Forbes verwendete. Daher wurde viel Zeit aufgewendet, um mit J. Hunt Wilsons Hilfe eine geeignete Vorrichtung zur Potentialmessung auszuarbeiten. Da dieses Instrument in der vorhergehenden Abhandlung ausführlich beschrieben ist[1]), ist hier jede weitere Mitteilung überflüssig.

Die Thermostaten waren ebenfalls die gleichen, wie die dort beschriebenen. Man konnte sich darauf verlassen, dass sie sich auf einer innerhalb 0·01° konstanten Temperatur hielten. Die Thermometer wurden mit von der Reichsanstalt geprüften Instrumenten genau geeicht.

### Die elektromotorische Kraft zwischen Zinkamalgamen.

Die erste Versuchsreihe mit Zinkamalgamen, obgleich nicht von genügender Genauigkeit, um zuverlässige Temperaturkoeffizienten zu liefern, verdient als Bestätigung der in der frühern Untersuchung von Richards und Forbes erhaltenen Resultate mitgeteilt zu werden.

Im ersten Falle enthielt das konzentrierteste Amalgam 0·90% Zink. Es wurde unverdünnt in die erste Vertiefung der in der vorhergehenden Abhandlung[2]) beschriebenen vielfachen Kette gebracht, wurde in der dritten und vierten Vertiefung mit Quecksilber verdünnt, und schliesslich wurde das Mutteramalgam wieder unverdünnt in die noch leer gebliebene zweite Vertiefung eingefüllt, um sicher zu sein, dass das Amalgam während des Füllens der Kette keine Veränderung erfahren hatte, und auch, dass das Amalgam zu Anfang gründlich durchmischt gewesen war. Diese Vorsichtsmassregel wurde gewöhnlich auch bei der spätern Arbeit beobachtet, aber nur in einem einzigen, später erwähnten Falle wurde eine grössere Differenz als 0·000002 Volt zwischen der

[1]) Richards und Wilson, loc. cit. S. 145.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 129 (1910).

ersten und letzten Amalgamportion gefunden. Wie unten gezeigt wird, betrug die maximale Abweichung im vorliegenden Falle nur ein Milliontel von einem Volt.

Ausser dieser Messungsreihe wurde eine andere mit drei verdünntern Amalgamen angestellt, um die zunehmende Annäherung des Potentials an das Gasgesetz zu zeigen. Tabelle 1 gibt beide Messungsreihen bei 30°. Die Einzelheiten über Verdünnung usw. brauchen bei diesen Vorversuchen nicht angeführt zu werden. Das unten angeführte theoretische Potential ist nach der einfachen Konzentrationsgleichung berechnet.

Tabelle 1.

Vorläufige elektrische Messungen an Zinkamalgamen.

| Bezeichnung der das Amalgam enthaltenden Vertiefung | Angenäherter %-Gehalt an Zink in den Amalgamen | Genauer Wert von $\log \frac{c_m}{c_n}$ | E. K. zwischen jedem Paar von Vertiefungen in Millivolt | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Beobachtet | Theoretisch | Differenz |
| $K_1$ | 0·900 | 0·0000 | 0·001 | 0·000 | 0·001 |
| $K_2$ | 0·900 | | | | |
| $K_3$ | 0·384 | 0·37045 | 10·175 | 11·129 | 0·954 |
| $K_4$ | 0·234 | 0·21459 | 6·123 | 6·446 | 0·323 |
| $L_1$ | 0·100 | 0·44404 | 13·262 | 13·341 | 0·079 |
| $L_2$ | 0·036 | | | | |
| $L_3$ | 0·020 | 0·26303 | 7·828 | 7·903 | 0·075 |

Diese Resultate bestätigen durchaus die bei 23° ausgeführte Untersuchung von Richards und Forbes, worin gezeigt wird, dass Zinkamalgamketten eine viel niedrigere E. K. zeigen, als sie das Konzentrationsgesetz fordert. Die quantitative Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen zeigt sich in der begleitenden Fig. 1, wo die von einfachen Kreisen umgebenen Punkte die in der frühern Arbeit gefundenen Punkte sind, und die mit doppelten Kreisen umgebenen die jetzigen Resultate. Diese Kurve ist im selben Massstab gezeichnet wie die andern ähnlichen Kurven bei den Arbeiten.

Die Ketten wurden auch bei 15 und 0° gemessen. In keinem Falle überstieg das Potential zwischen den Vertiefungen 1 und 2 0·000001 Volt. Bei 30° waren auch die andern Messungen genügend übereinstimmend und überzeugend. Bei 0° gaben die verdünntern Amalgame weniger gut vereinbare Resultate, und sie waren offenbar nicht so zuverlässig. Da die Experimentaltechnik und daher auch die Übereinstimmung der Ergebnisse sich später wesentlich verbesserte, brauchen diese ersten Messungen nicht in ihren Einzelheiten angegeben zu werden. Es genügt hier anzuführen, dass sich eine unzweifelhafte

Bestätigung der Richtigkeit der Richards und Forbesschen Voraussage ergab, dass der Temperaturkoeffizient grösser ist, als der durch das Gasgesetz geforderte von 0·00366. Überdies war es klar, dass sich der Wert immer mehr dem vom Gasgesetz geforderten näherte, wenn die Verdünnung zunahm.

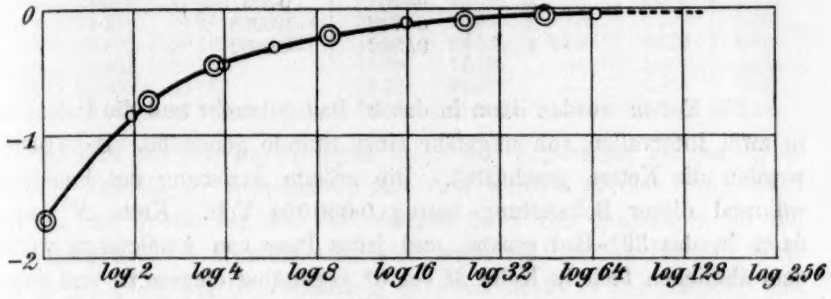



Fig. 1.

Die Abweichungen der E. K. von Zinkamalgamen.

Die Abweichungen von dem Ausdruck $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ sind in Millivolt als Ordinaten, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Das konzentrierteste Amalgam enthielt 0·9 Gewichts-% Zink und 99·1 Gewichts-% Quecksilber. Eine horizontale Linie in der Figur würde vollkommene Erfüllung des Konzentrationsgesetzes bedeuten. Diese Kurve ist fast, wenn nicht vollkommen unabhängig von der Temperatur, wenigstens zwischen 0 und 30°. Einfache Kreise bedeuten von Richards und Forbes gefundene, doppelte Kreise in der jetzigen Untersuchung gefundene Punkte.

## Bestimmung der Temperaturkoeffizienten Zinkalmalgame enthaltender Ketten.

Um soweit wie möglich alle Messungsfehler von der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten auszuschliessen, wurde eine besondere Versuchsmethode ausgedacht. Zwei Versuchsreihen wurden gleichzeitig ausgeführt, wobei die beiden Ketten dieselben Amalgame enthielten. Dieser Zweck war natürlich mit der üblichen Methode der Verdünnung des „Mutteramalgams" in der Kette nicht zu erreichen, und daher mussten vier gesonderte Amalgame hergestellt und in die Pipetten eingeschmolzen werden. Die Konzentration dieser Amalgame war auf ungefähr 0·5% bekannt — ein Genauigkeitsgrad, der, obgleich er nicht ausreichte, um die theoretischen Potentiale mit der äussersten Genauigkeit zu berechnen, reichlich genügte, um die Temperaturkoeffizienten mit grosser Genauigkeit ausfindig zu machen.

Die Ketten wurden gefüllt wie in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

| Vertiefung Nr. | % Zink | |
|---|---|---|
| | Kette *M* | Kette *N* |
| 1 | 0·913 | 0·913 |
| 2 | 0·296 | 0·303 |
| 3 | 0·0998 | 0·0998 |
| 4 | 0·0302 | 0·0302 |

Die Ketten wurden dann in das 0°-Bad gebracht und die Potentiale in zwei Intervallen von ungefähr einer Stunde gemessen. Dazwischen wurden die Ketten geschüttelt. Die grösste Änderung des Potentials während dieser Behandlung betrug 0·000004 Volt. Kette *N* wurde dann in das 30°-Bad gesetzt, und jedes Paar von Amalgamen wurde dem ähnlichen Paar in Kette *M* bei 0° gegenüber eingesetzt, und daher wurde eine direkte Messung der Temperaturänderung erzielt. Dann wurde Kette *M* in das 30°-Bad gebracht und das Potential der beiden Ketten *M* und *N* bei 30° bestimmt. Schliesslich wurde *N* nochmals in Eis gepackt, aber nachdem zwei Ablesungen gemacht worden waren, wurden die bekannten Unregelmässigkeiten bei 0° zu gross für ein weiteres genaues Arbeiten.

Ein kleines Missgeschick verhinderte die vollkommene Durchführung des Programms, aber obgleich dieser Unfall die Sachlage verwickelter gestaltete, beeinträchtigte er nicht die Bedeutung der Resultate für den vorliegenden Zweck. Wahrscheinlich infolge ungenügenden Durchmischens in der Kugel vor dem Füllen des Stammes, erwies sich das Amalgam in der Vertiefung $M_2$ etwas weniger verdünnt als in $N_2$. Dies verhinderte den direkten Vergleich dieser beiden Vertiefungen, hatte aber auf die Resultate für jede einzelne keinen schädlichen Einfluss. Die Konzentrationen der Amalgame in diesen beiden Vertiefungen, wie sie oben angeführt sind, wurden aus ihren Potentialen in Verbindung mit den andern nach der ganz am Ende dieser Abhandlung angegebenen Methode berechnet. Alle andern Vertiefungen waren vollkommen vergleichbar, was sich durch die genaue Gleichheit jedes Paares, sowohl bei 0° wie bei 30° zu erkennen gab.

Alle Zahlen in Tabelle 3, ausgenommen diejenigen der beiden letzten Kolonnen, bedeuten tatsächliche Ablesungen am Apparat zur Potentialmessung. Die beiden letzten Kolonnen sind durch Subtraktion aus den entsprechenden vorhergehenden gewonnen.

Tabelle 3.

| Kette | $M$ bei 0° | $N$ bei 0° | $N_{30}-M_0$ | $M$ bei 30° | $N$ bei 30° | $M_{30}-N_0$ | $M_{30}-M_0$ | $N_{30}-N_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1—2 | 11·813 | 11·530 | — | 13·211 | 12·897 | — | 1·398 | 1·367 |
| 1—3 | 24·236 | 24·241 | 2·791 | 27·033 | 27·029 | 2·795 | 2·793 | 2·788 |
| 1—4 | 38·196 | 38·196 | 4·327 | 42·527 | 42·525 | 4·330 | 4·333 | 4·329 |
| 2—3 | 12·427 | 12·714 | — | 13·831 | 14·138 | — | 1·404 | 1·424 |
| 2—4 | 26·393 | 26·669 | — | 29·331 | 29·637 | — | 2·938 | 2·968 |
| 3—4 | 13·962 | 13·960 | 1·544 | 15·507 | 15·506 | 1·543 | 1·545 | 1·544 |

So sind für die Vertiefungen 1—3 vier Ergebnisse für $\Delta\pi$ direkt aus der Tabelle zu entnehmen, und drei weitere werden durch Subtraktion der Werte für die Vertiefungen 3—4 von denjenigen für die Vertiefungen 1—4 erhalten. Es sind auch vier Zahlen für den Wert von $\pi$ für 1—3 bei 0° vorhanden — zwei direkt in der Tabelle, und zwei weitere durch Subtraktion der Werte für 3—4 von denjenigen für 1—4 erhältlich. Diese sind unten in Tabelle 4 wiedergegeben, um eine Vorstellung von der Genauigkeit der Arbeit zu gewähren.

Tabelle 4

[Kette $M_1-M_3$ (oder $N_1-N_3$)].

| $\pi_0$ in Millivolt | $\Delta\pi$ (0 bis 29·96°) in Millivolt |
|---|---|
| 24·236 | 2·791 |
| 24·241 | 2·795 |
| 24·234 | 2·793 |
| 24·236 | 2·788 |
| Mittel 24·237 | 2·783 |
| „Wahrscheinlicher Fehler“ 0·0008 | 2·788 |
| | 2·785 |
| | Mittel 2·799 |
| | „Wahrscheinlicher Fehler“ 0·001 |

Demnach zeigte diese Kette mit ihren Amalgamen, die ungefähr 0·0913, bzw. 0·100% Zink enthielten, ein Potential von 0·024237 Volt $\pm$ 0·0000008 bei 0°, und sie änderte ihr Potential um 0·002799 Volt $\pm$ 0·000001, wenn sie auf 29·96° erwärmt wurde. Der Wert von $\frac{\Delta\pi}{\pi\Delta T}$ beträgt daher 0·003855 anstatt des Wertes 0·00366, den die Druckzunahme eines nahezu vollkommenen Gases zeigt — die Grundlage unserer Temperaturskala.

In gleicher Weise geben sieben Resultate für Kette 1—4 im Mittel $\Delta\pi = 0{\cdot}004332$ Volt $\pm$ 0·000001, und für Kette 3—4 geben sieben ähnliche Resultate $\Delta\pi = 0{\cdot}001541$ Volt $\pm$ 0·000001. Aus diesen Resultaten, ebenso wie aus den in der Tabelle für die andern

Kombinationen angegebenen Zahlen, können die entsprechenden Werte der Temperaturkoeffizienten leicht ausgerechnet werden, wobei nicht zu vergessen ist, dass überall, wo Vertiefung 2 in Betracht kommt, die Ketten *M* und *N* getrennt gerechnet werden müssen. Bei einem derartigen Verfahren sind die Schlussergebnisse aus beiden im wesentlichen gleich und können zu einem Mittelwert verbunden werden. Da die Einzelheiten durch jeden, der die Resultate zu prüfen wünscht, aus den Daten abgeleitet werden können, braucht hier kein weiterer Raum durch ihre ausführliche Wiedergabe verschwendet zu werden. Es genügt die Angabe der schliesslichen Tabelle von Werten für die Funktion $\frac{\Delta \pi}{\pi_0 \Delta T}$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vertiefung | 1—2 | 0·00397 | Vertiefung | 2—3 | 0·00375 |
| „ | 1—3 | 0·003855 | „ | 2—4 | 0·003715 |
| „ | 1—4 | 0·003794 | „ | 3—4 | 0·003685 |

Demnach ist klar, dass bei den Zinkamalgamen, wie in allen andern bisher untersuchten Fällen der Temperaturkoeffizient der E.K. dem Grenzwert um so näher kommt, je höher die Verdünnung steigt. In der verdünntesten gemessenen Kette, deren beide Amalgame 0·10, bzw. 0·03% Zink enthielten, hatte sich der Wert des Temperaturkoeffizienten bis auf 0·7% den Forderungen des Gasgesetzes genähert. Die Bedeutung dieser Resultate hinsichtlich der Theorie der galvanischen Kette soll in einem spätern Abschnitt erörtert werden, nachdem die Tatsachen, die sich auf die andern Ketten beziehen, wiedergegeben worden sind.

Man sieht, dass der erste für den Temperaturkoeffizienten gegebene Wert, den idealen Wert um ganze 8·5% übersteigt. Dieser hohe Wert des Temperaturkoeffizienten, der überall dort auftritt, wo das konzentrierteste Amalgam in Betracht kam, könnte möglicherweise auf einem Auskristallisieren von Zink bei 0° beruhen. Dass dies indessen nicht der Fall war, folgt fast mit Sicherheit aus der Regelmässigkeit der erhaltenen Resultate und aus der Tatsache, dass die Temperaturkoeffizienten zwischen 15 und 0° und zwischen 30 und 0° für ein sogar noch stärkeres Amalgam als das hier benutzte, nahezu die gleichen waren.

Die Sachlage wurde aber auch experimentell auf folgende Weise untersucht. Beide Schenkel eines *H*-Rohres wurden mit einem 0·91%igen Zinkamalgam gefüllt und das Potential zwischen ihnen bei 0° gemessen. Es war fast gleich Null. Dann wurde eine kleine Menge von teigigem Zinkamalgam in dem einen Schenkel zugefügt, worauf eine grosse und dauernde E.K. in der von der Theorie geforderten Richtung auftrat. In einer andern ähnlichen Kette wurde in einem Schenkel sehr wenig

mit Quecksilber verdünnt, und wiederum wurde ein dauerndes Potential in der von der Theorie vorausgesagten Richtung beobachtet. Diese Tatsachen wären nicht zu erklären, wenn das Mutteramalgam bei 0° auskristallisiert wäre, und sie liegen gerade so, wie man es von einem nicht gesättigten Amalgam erwarten sollte.

Es wurden Kontrollversuche angestellt, in denen ein Amalgam, von dem man wusste, dass es mehr als gesättigt war, das 0·91%ige in den obigen Versuchen ersetzte. Bei der Verdünnung und bei der Konzentration einer Seite der Kette, wurde kein dauerndes, mehr als 0·000 01 Volt betragendes Potential erhalten, wodurch in diesem Falle gezeigt wurde, dass die Gegenwart der festen Phase Konstanz der wirksamen Konzentration des Amalgams verursachte.

### Bleiamalgame.

Um allgemeine Schlüsse hinsichtlich Tatsachen irgendwelcher Art zu ziehen, ist es wünschenswert, über eine so ausgedehnte Mannigfaltigkeit von Daten zu verfügen, wie möglich. Daher wurde beschlossen, Bleiamalgame auf die gleiche Weise zu untersuchen. Arbeiten über diesen Gegenstand waren früher von G. Meyer[1]) und von Spencer[2]) ausgeführt worden, doch sind keine Daten von ausreichender Genauigkeit veröffentlicht worden. Die Untersuchung wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie die oben beschriebene Arbeit, deshalb werden die Einzelheiten des Verfahrens nicht nochmals beschrieben werden.

Käufliches „*C. P.*"-Bleiacetat enthielt Spuren von Eisen, aber nach einmaligem Umkristallisieren mit Zentrifugalfiltration war diese Verunreinigung beseitigt, und nach weitern zweimaligem Umkristallisieren dieser Art wurde das Bleiacetat als rein genug erachtet, um als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Metalles und als Elektrolyt verwendet werden zu können.

Das benutzte metallische Blei wurde durch Elektrolyse der Acetatlösung gewonnen. Die so erhaltenen Kristalle des Metalles wurden sorgfältig gewaschen und dann in einem Porzellanschiffchen in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen, und das so gewonnene Blei wurde zur Bereitung der Amalgame verwendet. Der Elektrolyt wurde hergestellt, indem eine bei 0° gesättigte Lösung des Acetats mit ungefähr einem Zehntel ihres Volumens halbnormaler „chemisch reiner" Essigsäure verdünnt wurde. Auf diese Weise vermied man die Bildung basischer Salze und erhielt einen vollkommen klaren Elektrolyten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 477 (1891).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem 11, 681 (1905).

Diese Lösung wurde, wie gewöhnlich, in einem partiellen Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre gekocht und, ebenfalls in Wasserstoff, in eine Pipette eingeschmolzen.

Zur Herstellung der Amalgame wurde eine gewogene Menge Blei zu einer gewogenen Menge von in Wasserstoff destilliertem Quecksilber gefügt, wobei etwas sehr verdünnte Essigsäure zugegeben wurde, um die Metalle zu bedecken und Oxydation zu verhindern; denn das Amalgam oxydiert sich sehr rasch an der Luft. Die Essigsäure wurde dann analysiert, und es zeigte sich, dass sie weder Blei, noch Eisen aus dem zum Schneiden des Bleies benutzten Stahlmesser enthielt. Die Amalgame wurden dann in dem früher beschriebenen Apparat in Wasserstoff eingeschmolzen.

Tabelle 5.

| Konzentration des Amalgams % | Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer | | Dichte bei 20° |
|---|---|---|---|
| | Amalgam | Quecksilber | |
| 1·02 | 48·9587 | 48·9922 | 13·536 |
| 0·684 | 35·073 | 35·092 | 13·539 |
| 0·397 | 35·079 | 35·092 | 13·541 |
| 0 | — | 35·092 | 13·545 |

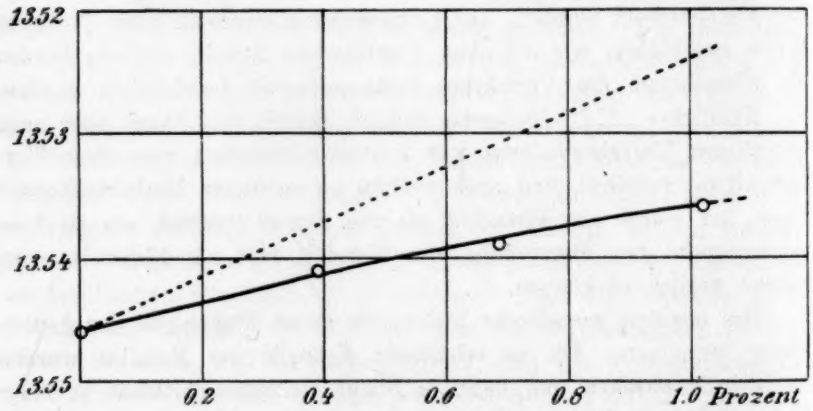



Fig. 2.

Dichten von Bleiamalgamen bei 20°.

Die Dichten sind als Ordinaten die Gewichts-% Blei in den Amalgamen als Abszissen aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt die imaginären, theoretischen Werte an.

Eine Reihe von Dichtebestimmungen an Bleiamalgamen ist bei 20° ausgeführt und in Tabelle 5 mitgeteilt worden, aber die erforderliche Korrektion ist in diesem Falle unbedeutend, weil die Dichte des

Bleies derjenigen des Quecksilbers so nahe gleich ist. Die Dichten wurden mittels eines gewöhnlichen Ostwaldschen Pyknometers bestimmt. Die einzige ungewöhnliche Vorsichtsmassregel bestand in der Verdrängung der Luft in den Pyknometern durch Kohlensäure. Infolgedessen trat sehr wenig Oxydation ein, wenn die Amalgame in das Rohr eingesogen wurden.

Diese Resultate sind in Fig. 2 dargestellt. Die imaginäre Dichte, die gefunden worden wäre, falls keine Zusammenziehung eingetreten wäre, wird durch die punktierte Linie angegeben. Für ein einprozentiges Amalgam ist das 13·524 an Stelle des tatsächlich beobachteten Wertes 13·536. Demnach findet in der Tat bei der Amalgamierung eine geringe Zusammenziehung statt.

Es wurde nun die elektrische Messung ähnlicher Amalgame vorgenommen, worüber in der folgenden Tabelle berichtet wird.

Tabelle 6.

Elektrische Messung von Bleiamalgamen.

| Bezeichnung der das Amalgam enthaltenden Vertiefung | Angenäherter %-Gehalt an Blei in den Amalgamen | Genauer Wert von $\log \frac{c_m}{c_n}$ | E. K. zwischen jedem Paar von Vertiefungen in Millivolt | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0° | | | 29·96° | | |
| | | | Beobachtet | Theoretisch | Diff. | Beobachtet | Theoretisch | Diff. |
| $P_1$ | 1·02 | 0·4023 | 8·960 | 10·895 | 1·935 | 10·135 | 12·092 | 1·957 |
| $P_2$ | 0·405 | 0·3517 | 8·839 | 9·525 | 0·686 | 9·841 | 10·569 | 0·728 |
| $P_3$ | 0·180 | 0·2850 | 7·422 | 7·719 | 0·297 | 8·270 | 8·564 | 0·294 |
| $P_4$ | 0·0932 | | | | | | | |
| $Q_1$ | 0·0994 | 0·7935 | 21·303 | 21·489 | 0·186 | 23·680 | 23·848 | 0·168 |
| $Q_2$ | 0·0160 | 0·3747 | 10·077 | 10·149 | 0·072 | 11·186 | 11·262 | 0·076 |
| $Q_3$ | 0·0068 | | | | | | | |

Die letzte Kolonne in Tabelle 6 zeigt die grosse Abweichung der konzentriertesten Amalgame von der einfachen Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n}$$

und lässt erkennen, dass sich die Abweichung dem Wert Null nähert, wenn die Verdünnung in der üblichen Weise fortschreitet. Die Tatsache tritt noch deutlicher hervor, wenn die Resultate, ebenso wie es für die andern Metalle geschah, graphisch dargestellt werden. Fig. 3 zeigt die Kurve in demselben Massstab, wie die frühern.

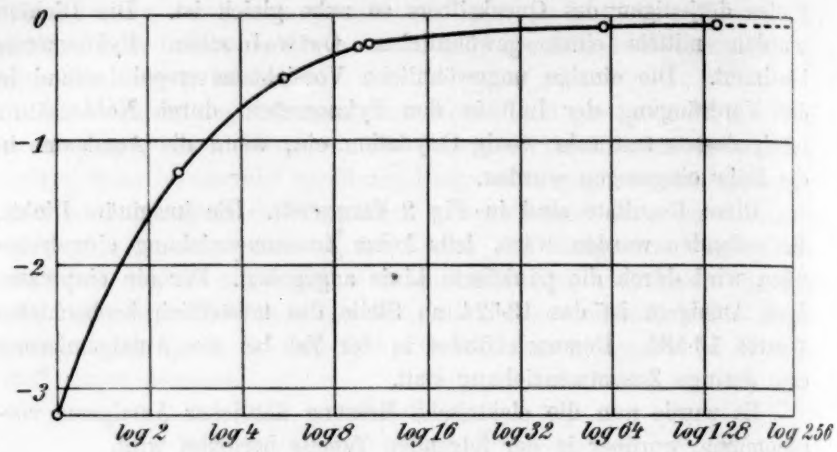



Fig. 3.

Die Abweichungen der E.K. von Bleiamalgamen.

Die Abweichungen von dem Ausdruck $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ sind in Millivolt als Ordinaten aufgetragen, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen. Das konzentrierteste Amalgam enthielt 1·02 Gewichts-% Blei und 98·98 Gewichts-% Quecksilber. Eine horizontale Linie in der Figur würde vollkommene Erfüllung des Konzentrationsgesetzes bedeuten. Die Kurve ist fast, wenn nicht ganz unabhängig von der Temperatur, wenigstens zwischen 0 und 30°.

Die Temperaturkoeffizientfunktionen $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T}$ dieser Ketten sind, in der üblichen Weise aus den in Tabelle 6 angegebenen Zahlen berechnet, die folgenden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kette $P_1—P_2$ | 0·00437 | Kette $Q_1—Q_2$ | 0·00376 |
| „ $P_2—P_3$ | 0·003805 | „ $Q_2—Q_3$ | 0·003677 |
| „ $P_3—P_4$ | 0·00381 | | |

Der erste Wert ist viel höher als selbst derjenige für Zink. Auch hier wieder nähern sich wie gewöhnlich die Zahlen rasch dem Grenzwert 0·003 66, wenn die Verdünnung zunimmt, obgleich der Koeffizient für die die konzentriertesten Amalgame enthaltende Kette $P_1—P_2$ diesen Wert um 16 % übersteigt.

Die theoretische Bedeutung dieser Resultate wird später erörtert werden, im Zusammenhang mit allen andern Resultaten. Die Möglichkeit, dass der hohe Temperaturkoeffizient der konzentriertesten Amalgamkette auf dem Kristallisieren des konzentriertesten Amalgams bei der niedrigern Temperatur beruhen könnte, wurde in Betracht gezogen

und auf ganz ähnliche Weise experimentell geprüft, wie im Falle der Zinkamalgame. Ein 1·03 % Blei enthaltendes Amalgam wurde in ein H-förmiges Gefäss gebracht, und auf der einen Seite wurde im einen Falle verdünnt und im andern konzentriert, und in beiden Fällen wurde ein dauerndes Potential in der von der Theorie angegebenen Richtung erhalten. Natürlich wurden die Versuche bei 0° ausgeführt. Kontrollversuche, bei denen ein gesättigtes Amalgam mit einem Überschuss an Blei benutzt wurde, zeigten keine E. K. beim Zusatz von Quecksilber oder von Blei zu einer Seite der Kette.

Diese Resultate scheinen deutlich zu zeigen, dass das konzentrierteste verwendete Amalgam von 1·02 % bei 0° noch nicht gesättigt ist.

Zu dem jetzigen Zeitpunkt wurde der Apparat zur Potentialmessung neu kalibriert, aber in keinem Widerstand wurde eine 0·01 Ohm erreichende Änderung gefunden, und daher waren, wie bisher, Korrektionen überflüssig.

### Kupferamalgam.

Auf der Suche nach jeder Art von Aufschluss über diese Klasse von Ketten wandten sich die Verfasser alsdann dem Metall Kupfer zu. Kupferamalgame sind in diesem Zusammenhang von Meyer und von Spencer untersucht worden. Meyer bereitete ein Amalgam, welches 0·217 % Kupfer enthalten sollte, durch Elektrolyse. Dieses Amalgam trocknete er mit Filtrierpapier und durch Stehenlassen in einem Exsikkator, und dann verdünnte er Teile davon. Tabelle 7 gibt seine Resultate wieder; dabei ist die Konzentration in Prozenten ausgedrückt und nicht in Teilen pro Einheit Quecksilber, wie in der ursprünglichen Abhandlung[1]).

Tabelle 7.

Potentiale von Kupferamalgamen, gemessen von Meyer.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | E. K. Millivolt | Mol.-Gew. ber. |
|---|---|---|---|---|
| 17·3 | 0·03874 | 0·009587 | 18·15 | 63·3 |
| 20·8 | 0·04472 | 0·016645 | 12·4 | 63·7 |

Die von Spencer erhaltenen Resultate entsprachen nicht so gut der Theorie, aber sie ähneln, wie man sehen wird, mehr unsern eigenen Erfahrungen. Er hatte grosse Schwierigkeiten, konstante Potentialablesungen zu erhalten. Seine Resultate sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Wie ersichtlich, benutzte er viel verdünntere Amalgame.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 477 (1891).

Tabelle 8.

Potentiale von Kupferamalgamen, Messungen von Spencer.

| Nr. der Kette | % Kupfer | | E. K. | |
|---|---|---|---|---|
| | $c_1$ | $c_2$ | beob. | ber. |
| I. | 0·0003193 | 0·001938 | 26·8 | 20·9 |
| II. | 0·001938 | 0·005399 | 6·4 | 10·1 |
| III. | 0·005399 | 0·007205 | 5·1 | 8·8 |

Man sieht, dass das tatsächlich erhaltene Potential zunächst höher

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kette | $P_1—P_2$ | 0·00437 | Kette | $Q_1—Q_2$ | 0·00376 |
| „ | $P_2—P_3$ | 0·003805 | „ | $Q_2—Q_3$ | 0·003677 |
| „ | $P_3—P_4$ | 0·00381 | | | |

Der erste Wert ist viel höher als selbst derjenige für Zink. Auch hier wieder nähern sich wie gewöhnlich die Zahlen rasch dem Grenzwert 0·00366, wenn die Verdünnung zunimmt, obgleich der Koeffizient für die die konzentriertesten Amalgame enthaltende Kette $P_1—P_2$ diesen Wert um 16 % übersteigt.

Die theoretische Bedeutung dieser Resultate wird später erortert werden, im Zusammenhang mit allen andern Resultaten. Die Möglichkeit, dass der hohe Temperaturkoeffizient der konzentriertesten Amalgamkette auf dem Kristallisieren des konzentriertesten Amalgams bei der niedrigern Temperatur beruhen könnte, wurde in Betracht gezogen

Das gesättigte Amalgam wurde dann gewogen und das Quecksilber vertrieben, zunächst durch Destillation in Wasserstoff und die letzten Spuren durch Erhitzen auf Rotglut in einem Tiegel. Das zurückbleibende Kuprioxyd wurde dann entweder direkt gewogen, oder es wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, und die Konzentration der Lösung annähernd durch kolorimetrischen Vergleich mit der Farbe einer ammoniakalischen Kuprinitratbezugslösung bestimmt. Die Resultate finden sich in Tabelle 9.

Behandlung[1]).

Tabelle 7.

Potentiale von Kupferamalgamen, gemessen von Meyer.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | E. K. Millivolt | Mol.-Gew. ber. |
|---|---|---|---|---|
| 17·3 | 0·03874 | 0·009587 | 18·15 | 63·3 |
| 20·8 | 0·04472 | 0·016645 | 12·4 | 63·7 |

Die von Spencer erhaltenen Resultate entsprachen nicht so gut der Theorie, aber sie ähneln, wie man sehen wird, mehr unsern eigenen Erfahrungen. Er hatte grosse Schwierigkeiten, konstante Potentialablesungen zu erhalten. Seine Resultate sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Wie ersichtlich, benutzte er viel verdünntere Amalgame.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 477 (1891).

Tabelle 8.

Potentiale von Kupferamalgamen, Messungen von Spencer.

| Nr. der Kette | % Kupfer | | E. K. | |
|---|---|---|---|---|
| | $c_1$ | $c_2$ | beob. | ber. |
| I. | 0·0003193 | 0·001938 | 26·8 | 20·9 |
| II. | 0·001938 | 0·005399 | 6·4 | 10·1 |
| III. | 0·005399 | 0·007205 | 5·1 | 8·8 |

Man sieht, dass das tatsächlich erhaltene Potential zunächst höher ist als das theoretische und nachher niedriger. Die Ursache wird bald klar werden.

Der nächste Schritt in der vorliegenden Untersuchung war die Wiederholung dieser Versuche, um die Schwierigkeit aufzudecken. Käufliches „C. P."-Kupfersulfat wurde dreimal sorgfältig mit Zentrifugalfiltration umkristallisiert und das so erhaltene Kupfersalz zu den Versuchen verwendet. Dann wurde ein Kupferamalgam durch Elektrolyse hergestellt unter Verwendung von Quecksilber als Kathode. Dabei wurde die ausgeschiedene Kupfermenge mittels eines in den Stromkreis geschalteten Silbercoulometers bestimmt. Der Kupfergehalt des Amalgams ergab sich zu 0·2311 %. Beim Einsaugen dieses Amalgams in die Pipette, bevor es in Wasserstoff eingeschmolzen wurde, blieb ein teigiger Rückstand zurück, der nicht in die feine Spitze der Pipette zu bringen war. Es war demnach klar, dass das obige Amalgam keine Lösung, sondern vielmehr eine Suspension von Kupfer oder irgend einer Kupfer-Quecksilberverbindung in Quecksilber war. Das Amalgam, das in die Pipette eingesogen worden war, wurde dazu benutzt, die Kette in der gewöhnlichen Weise zu füllen.

Diese Kette bewies zwei wichtige Punkte: erstens, dass Kupfersulfat nicht als Elektrolyt benutzt werden konnte, da das Amalgam unter Bildung von $Cu_2O$ darauf einwirkte, und zweitens, dass ein sehr verdünntes Amalgam, welches aus dem ursprünglichen durch 16-fache Verdünnung gewonnen war, gegen das ursprüngliche Amalgam nur ein äusserst niedriges Potential zeigte. Auf diese Weise wurde klar, dass das verdünnte Amalgam noch gesättigt war, und es konnte kein Zweifel bestehen, dass nicht alle Kristalle des festen Stoffes in der oben erwähnten teigigen Masse zurückgelassen worden waren.

Es wurde nun nötig, die Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber zu ermitteln. Gesättigte Lösungen von Kupfer in Quecksilber wurden hergestellt, indem entweder amalgamierte Kupferdrähte eine Woche lang in Quecksilber stehen gelassen wurden, oder indem teilweise festes elektrolytisch bereitetes Amalgam mehrfach durch Leder filtriert wurde.

Das gesättigte Amalgam wurde dann gewogen und das Quecksilber vertrieben, zunächst durch Destillation in Wasserstoff und die letzten Spuren durch Erhitzen auf Rotglut in einem Tiegel. Das zurückbleibende Kuprioxyd wurde dann entweder direkt gewogen, oder es wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, und die Konzentration der Lösung annähernd durch kolorimetrischen Vergleich mit der Farbe einer ammoniakalischen Kuprinitratbezugslösung bestimmt. Die Resultate finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9.

Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber bei 20°.

| Art der Herstellung | Gewicht des Amalgams (g) | Analysenmethode | Gewicht des *Cu* (mg) | Löslichkeit % |
|---|---|---|---|---|
| Kupfer + Quecksilber | 41·1 | Kolorimetrisch | 0·98 | 0·0024 |
| desgl. | 88·5 | Direkte Wägung | 2·00 | 0·0023 |
| Elektrolyse + Filtration | 30·0 | Kolorimetrisch | 0·60 | 0·0020 |
| desgl. | 150·0 | Direkte Wägung | 4·05 | 0·0027 |
| | | | Mittel | 0·00235 |

Demnach scheint die Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber in der Tat sehr gering zu sein, ungefähr 0·0024 % oder ungefähr 1 Milligramm in 40 g Quecksilber. Das stimmt gut mit den Beobachtungen von Sir W. Ramsay[1]) überein, ist aber etwas höher als ein Resultat von Gouy[2]).

Es wurde dann beschlossen, eine Reihe, bei welcher von einer unzweifelhaft richtigen Lösung ausgegangen werden sollte, elektrisch zu messen. Es wurde ein ungefähr 1 % Kupfer enthaltendes Amalgam elektrolytisch hergestellt. Dieses wurde dann dreimal durch Leder filtriert, wobei die dritte Filtration keinen Rückstand übrig liess. Von diesem Amalgam wurden 153 g mit 26 g Quecksilber verdünnt, um der Abwesenheit fester Stoffe ganz sicher zu sein. Das so erhaltene Amalgam wurde in der üblichen Weise verschlossen. Sein Kupfergehalt wurde zu 0·0020 % bestimmt.

Tabelle 10.

| Kette | E. K. in Millivolt | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | | | | Theoretisch |
| | Nach 1 Stde | 24 Stdn. | 48 Stdn. | 72 Stdn. | |
| 1—2 | 15·20 | 14·70 | 9·1 | 5·4 | 11·53 |
| 1—3 | 31·6 | 32·0 | 17·5 | 10·8 | 27·38 |
| 1—4 | 43·8 | 40·7 | 21·6 | 13·8 | 34·83 |

[1]) Journ. Chem. Soc. 1889, Trans. II, 532.

[2]) Gouy, Wied. Ann., Beiblätter **19**, 758. Er fand 0·001 % Kupfer, 1·8 % Zink und 1·3 % Blei in den entsprechenden flüssigen Amalgamen.

Die Kette wurde dann gefüllt, indem dieses Amalgam in Vertiefung 1 benutzt wurde, während es in den drei andern Vertiefungen verdünnt wurde. Als Elektrolyt diente eine Lösung von Kupfersulfat in 0·0125-norm. Schwefelsäure. Wie Tabelle 10 zeigt, konnten keine konstanten Resultate erhalten werden.

Zuerst waren die Potentiale sämtlich höher als die theoretischen, und später wurden sie alle niedriger. Offenbar reagiert das Kupfer mit dem Elektrolyten unter Bildung von Kuprosalz und diese Reaktion ging verhältnismässig weiter in dem konzentriertern Amalgam, wegen seines geringern Volumens und der verhältnismässig grössern exponierten Oberfläche[1]). Es wurde dann unter erhöhten Vorsichtsmassregeln eine weitere Reihe von Ablesungen zu machen gesucht. Das Ausgangsamalgam wurde in diesem Falle durch mehrtägiges Stehenlassen von amalgamiertem Kupferdraht in Quecksilber in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt, wobei das Quecksilber häufig geschüttelt wurde. Es wurde in der üblichen Weise, unter völligem Luftausschluss, in die Pipetten eingesogen. Der auch hier wieder schwach saure Elektrolyt wurde ebenfalls mehrere Tage lang in einer Wasserstoffatmosphäre über einem Kupferamalgam stehen gelassen. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln wurden keine konstantern Resultate erzielt, wie Tabelle 11 zeigt.

Offenbar war der Elektrolyt, trotz einwöchentlicher Berührung mit dem Amalgam nicht mit Kuprosalz gesättigt. In Anbetracht der niedrigen Konzentration des Amalgams und mit Rücksicht auf den Umstand, dass es nur an der Oberfläche des Quecksilbers auf den Elektrolyten einwirken kann, ist das vielleicht nicht überraschend.

Tabelle 11.

| Kette | E. K. in Millivolt | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | | | | | Theoretisch |
| | Sobald wie möglich | 1 Stde. | 6 Stdn. | 24 Stdn. | 48 Stdn. | |
| 1—2 | 10·60 | 11·9 | 11·3 | 11·1 | 6·4 | 9·58 |
| 1—3 | 26·2 | 28·5 | 26·7 | 21·9 | 10·1 | 21·91 |
| 1—4 | 29·5 | 29·6 | 29·9 | 24·5 | 12·5 | 30·66 |

Diese Versuche im Auge behaltend, wollen wir uns für einen Augenblick zu den Resultaten von Meyer und von Spencer zurückwenden. Des letztern Ergebnisse sind durchaus verständlich. Seine

[1]) Siehe z. B. Richards, Collins und Heimrod, Proc. Amer. Acad. 35, 125 (1899); Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 324 (1900).

erste Kette allein war verdünnt genug, um sich jenseits der Sättigungsgrenze zu befinden, und diese gab ein dem unsern gleichendes Resultat. Die andern, konzentriertern Amalgame müssen Spuren festen Stoffes enthalten haben, und wenn er bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes gewartet hätte, hätte seine Kette III das Potential 0 erreichen müssen. Seine Zahlen verhalten sich gerade so, wie man es erwartet haben würde.

Meyers Zahlen sind schwerer zu erklären. Wie er seine Resultate an Amalgamen, die einen grossen Überschuss der festen Phase enthielten, erhalten konnte, wird immer ein Geheimnis bleiben. Vielleicht haben sich die einander kompensierenden Wirkungen der Lösungsgeschwindigkeit und des Sättigungsgrades verbunden, um die von ihm beobachteten Resultate zu verursachen, oder vielleicht rühren seine Potentiale gar nicht von Kupfer her, sondern von irgend einer Verunreinigung.

Es wäre besonders interessant gewesen, bei diesem Amalgam gute Resultate zu erzielen, denn der elektrolytische Lösungsdruck des Kupfers ist von der gleichen Grössenordnung wie derjenige des Quecksilbers, und man hätte erwarten können, dass ein „sich das Gegengewicht haltender" Vorgang[1]) zwischen dem Übergang von Quecksilber in den Elektrolyten und von Kupfer in das Amalgam eintreten würde. Dieser Gedanke, der seit dem Beginn unserer Arbeit von Hulett und De Lury auf andere Weise verfolgt worden ist, war ein Nebenzweck der vorliegenden Untersuchung. Ein sich das Gegengewicht haltender Vorgang mag in der Tat teilweise an dem beobachteten Mangel der Konstanz der Potentiale schuld sein, da man von dieser Ursache ein allmähliches Sinken des Potentials erwarten sollte. Es ist möglich, dass bei vollkommener Sättigung des Elektrolyten mit Kuprosulfat sich befriedigende Messungen erhalten liessen, und der eine von uns hofft, in der Zukunft zu diesem Problem zurückzukehren.

### Eisenamalgam.

J. P. Joule[2]) scheint als erster, Eisenamalgame untersucht zu haben. Er berichtet, dass ein Amalgam mit 1% Eisen flüssig, ein solches mit 3% halbflüssig ist.

Daher wurde ein 1% Eisen enthaltendes Amalgam durch Elektrolyse hergestellt. Dieses Amalgam erwies sich beim Filtrieren durch weiches Leder als eine Suspension. Das Amalgam wurde noch zwei-

[1]) Der englische Ausdruck im Original lautet: „a balanced action". — Anmerkung des Übersetzers.

[2]) Journ. Chem. Soc. **16**, 378 (1863).

mal filtriert, und schliesslich wurde das Quecksilber einer gewogenen Menge Amalgam verdampft und das zurückbleibende Ferrioxyd gewogen. Dasselbe Verfahren wurde mit einem frischen, auf ähnliche Weise bereiteten Amalgam wiederholt. Im ersten Falle gaben 65·09 g Amalgam 0·0013 g $Fe_2O_3$; Löslichkeit 0·00135 %. Im zweiten Falle lieferten 143·0 g Amalgam 0·0027 g $Fe_2O_3$; Löslichkeit 0·00133 %.

Demnach kann die Löslichkeit von Eisen in Quecksilber nicht viel grösser sein als 1 mg in 100 g. Es ist nicht bewiesen, dass nicht selbst diese geringe Spur in festem Zustand durch das Leder gedrungen ist. Da die Löslichkeit so gering ist, wurde die Untersuchung der Potentiale von Eisenamalgamen nicht weiter verfolgt.

### Lithiumamalgame.

Bis Anfang des vorigen Jahres sind, soweit Potentialmessungen in Frage kommen, nur wenig genaue Arbeiten über die Amalgame der Alkalimetalle ausgeführt worden. Die von Lewis und Kraus in allerletzter Zeit gemachte Entdeckung einer zweckentsprechenden Methode zur Messung dieser Metalle gegen eine wässerige Lösung ihrer Hydroxyde war uns, als wir unsere Arbeit ausführten, nicht bekannt, daher konnten wir uns ihrer nicht bedienen[1]). Der erste Schritt in der vorliegenden Untersuchung war offenbar eine Wiederholung der frühern Arbeit in der Hoffnung, ihre Richtigkeit zu finden. Gaben diese Versuche zu guten Erwartungen Anlass, so sollten genauere Bestimmungen angestrebt werden.

Meyer und Cady haben in ihren schon zitierten Veröffentlichungen die wichtigsten Zahlen betreffs der Elektrochemie der Amalgame der Alkalimetalle geliefert. Meyer gab die Resultate über Natriumamalgam an, aber da er von der Verwendung eines wässerigen Elektrolyten, offenbar ohne geeignete Vorsichtsmassregeln, sprach, so haben seine Angaben wenig Bedeutung. Cady stellte, unter Bancrofts Leitung arbeitend, Messungen an Amalgamen der drei am reichlichsten vorkommenden Alkalimetalle an, indem er Pyridin als Lösungsmittel für den Elektrolyten verwendete. Diese Arbeit zeigt die Wirkungen grosser Eile; die Zahlen in seinen Tabellen stimmen untereinander nicht gut überein und sind offenbar durch erhebliche Fehler sowohl solche in den Versuchen, wie solche beim Korrekturenlesen beeinträchtigt. Daher wurde es als ratsam erachtet, seine Arbeit zu

[1]) Diese Methode ist noch nicht veröffentlicht worden. Sie wird in naher Zukunft entweder von Lewis und Kraus oder im Harvard-Laboratorium auf eine Messungsreihe, ähnlich der in der vorliegenden Abhandlung erörterten, angewendet werden.

wiederholen. Wir verwendeten zunächst als Elektrolyten eine Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin. Die benutzte Probe des Salzes war ein sehr reines Präparat, das in diesem Laboratorium zu Arbeiten über Atomgewichte benutzt wurde. Wir sind für die freundliche Überlassung desselben Herrn H. H. Willard zu grossem Dank verpflichtet. Als Lösungsmittel wurde ein Pyridin verwendet, welches aus dem besten Kahlbaumschen Präparat durch Destillation mit einem Fraktionieraufsatz erhalten war und bei 760 mm einen Siedepunkt von $115{\cdot}2 + 0{\cdot}1^0$ zeigte. Es wurde während der Destillation immer gegen Feuchtigkeit geschützt und später in einem Kaliumhydroxydexsikkator aufbewahrt. Die Leitfähigkeit von Lithiumchlorid[1]) in Pyridin ist sehr gering; daher wurde der Elektrolyt fast ganz gesättigt gemacht.

Zur Herstellung der Amalgame wurden in den untern der beiden Kolben des gewöhnlichen, in Fig. 1 (S. 10, Abhandlung I) dargestellten Apparates Quecksilber und Lithium gebracht, alles an die entsprechende Stelle angeschmolzen, und schliesslich das Lithium geschmolzen, nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt worden war. Nach dem Abkühlen wurde das Amalgam durch den Druck des Wasserstoffs in die obere Pipette getrieben, aus der eine Probe zur alkalimetrischen Analyse durch Titration mit einer eingestellten Säurelösung entnommen wurde. Zwei so hergestellte Amalgame, die den Erwartungen nach Konzentrationen von 0·1 bis 0·5% aufweisen sollten, zeigten einen Gehalt von 0·037, bzw. 0·036%, und in beiden Fällen konnte man feste Amalgame auf dem flüssigen Amalgam in den Pipetten schwimmen sehen. Es war demnach klar, dass die Löslichkeit von Lithium in Quecksilber ungefähr 0·036% beträgt. Dies stimmt gut mit der Beobachtung von Kerp und Böttger[2]) überein, die ein festes, 0·69 bis 0·72% Lithium enthaltendes (ungefähr der Formel $LiHg_5$ entsprechendes) festes Amalgam aus einer Mutterflüssigkeit, die 0·04% *Li* enthielt, gewannen. Im Hinblick auf diese Tatsachen ist es klar, dass Cady sich sehr täuschte, als er annahm, sein Amalgam enthielte 1·8% Lithium — weit mehr als selbst dem festen Amalgam entspricht. In Beantwortung unserer persönlichen Anfrage gibt Herr Professor Cady an, dass der Grund dieses Fehlers in einer mangelhaften Analysenmethode lag, die den absoluten Betrag des Lithiums in jedem Amalgam mit 50 multiplizierte, aber ohne Einfluss auf das Verhältnis der beiden Konzentrationen war.

Das gesättigte flüssige Amalgam, dessen Herstellung oben be-

[1]) Lasczynski und Gorski, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 290.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 1 (1900).

schrieben worden ist, verdünnten wir, um zwei weniger konzentrierte Amalgame zu erhalten, und diese wurden in der gewöhnlichen Art unter Wasserstoff in die Pipetten getrieben. Bei der Analyse zeigten sie einen Gehalt von 0·0255, bzw. 0·0144% Lithium. Mit diesen Amalgamen wurde eine Kette hergestellt, indem mit jedem von ihnen zwei Vertiefungen gefüllt wurden. Es konnten keine konstanten Ablesungen erzielt werden, aber es ergab sich der Wert 0·0169 mit einem möglichen Fehler von 0·0002 Volt. Die aus der Gleichung des einfachen Konzentrationsgesetzes abgeleitete elektromotorische Kraft ist 0·0159; es hat demnach den Anschein, dass, wie erwartet wurde, Lithium sich eher dem Blei, Thallium und Indium als dem Zink und Zinn anschliesst. Es ist angenehm, festzustellen, dass dieses Resultat mit dem Ergebnis der Cadyschen Versuche qualitativ übereinstimmt, trotz deren mangelhaften Übereinstimmungen in den Einzelheiten.

Die Kette änderte beim Stehen rasch ihr Potential, und nach einigen Stunden wurde eine Anzahl kleiner Kristalle im Elektrolyten beobachtet, der selbst eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte. In der Hoffnung, in einer frischen Portion des Elektrolyten einen konstanten Zustand zu erreichen, um bessere Resultate nach dem Wiederfüllen der Kette zu erhalten, liessen wir die Lösung des Chlorides in Pyridin über metallischem Lithium stehen. In einigen Tagen hatte das Pyridin eine dunkelblaue Farbe erhalten, die beim Öffnen der Flaschen in ganz wenigen Augenblicken verschwand. In einer ähnlichen Flasche, die Pyridin und Lithium, aber kein Lithiumchlorid enthielt, trat keine Blaufärbung auf, nichtsdestoweniger griff aber das Lithium das Lösungsmittel in anderer Weise an, und es fand Absetzung eines braunen Pulvers statt. Es zeigt sich demnach, dass trockenes Lithium trockenes Pyridin angreift, und die Hoffnung, auf diese Weise wirklich befriedigende Resultate zu erzielen, musste aufgegeben werden.

Es wurde mit verschiedenen andern Reihen von Potentialmessungen versucht, in manchen, von denen Lithiumsulfat die Stelle des Chlorides im Elektrolyten einnahm; aber die oben erwähnte Reihe war die befriedigendste. Verdünntere Amalgame gaben fehlerhaftere Potentiale. In manchen Fällen wurde mehrere Minuten lang ein Potential von mehr als 1 Volt beobachtet, bei einer Kette, für die theoretische Betrachtungen einen Wert von ungefähr 0·02 Volt geben würden.

In Anbetracht dieser höchst unbefriedigenden Resultate und des rasch sich nähernden Schlusses des akademischen Jahres wurde beschlossen, vorderhand den Versuch, genaue Daten für die Alkalimetalle zu erhalten, aufzugeben und die theoretische Behandung auf die sechs

Metalle zu beschränken, die unantastbare Resultate geliefert hatten, nämlich Kadmium, Zink, Thallium, Indium, Zinn und Blei. Die theoretische Erörterung dieser zufriedenstellendern Daten folgt.

### Anwendung der Gleichung von Cady.

Es ist schon in der vorhergehenden Abhandlung[1]) darauf hingewiesen worden, dass wenn die E. K. einer Kette, wie sie von der Helmholtzschen Gleichung dargestellt wird, gleich der von der Cadyschen Gleichung geforderten gesetzt wird, das Glied, das die Reaktionswärme enthält, herausfällt, und wir den Ausdruck erhalten:

$$\frac{R}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n} = \frac{d\pi}{dT}.$$

Es wurde gefunden, dass diese Gleichung tatsächlich für Thallium, Indium und Zinn annähernd gültig ist, und sie gewinnt auch in ihrer Anwendung auf Zink und Blei Interesse. Die Mittelwerte für die Zinkketten $M_1—M_3$ und $N_1—N_3$ sind auf S. 43 angegeben. Der Wert von $\frac{c_m}{c_n}$ war $\frac{0{\cdot}913}{0{\cdot}0998} = 9{\cdot}15$.

Demnach ist:

$$\frac{R}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n} = \frac{8{\cdot}316 \,.\, 2{\cdot}214}{2\,.\,96530} = 0{\cdot}000954$$

und:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{2{\cdot}799}{29{\cdot}96} = 0{\cdot}000934,$$

$$\text{Unterschied} = 0{\cdot}000020.$$

Dieser geringe Unterschied, der 2% nicht weit überschreitet, scheint auf den ersten Blick mit der bedeutenden Diskrepanz, welche in der frühern Untersuchung, soweit Zinkamalgame enthaltende Ketten in Frage kommen, gefunden worden ist, unvereinbar. Es bestehen zwei Ursachen dieses Unterschiedes der Beurteilung. Die erste und wichtigste ist kein wirklicher Widerspruch, sondern zeigt sich nur wegen der verschiedenen Art der Darstellung; die zweite untergeordnete Ursache des Unterschiedes beruht auf dem zweifelhaften Charakter des vorher benutzten Resultates für die Verdünnungswärme — eine Zahl, die aus der gegenwärtigen Rechnung völlig eliminiert ist. Dieser letztere Umstand wird in dem folgenden Abschnitt über die Helmholtzsche Gleichung betrachtet werden; der erstere verdient hier noch ein weiteres Wort der Erklärung.

[1]) Richards und Wilson, Carnegie Institution of Washington; Publication 118, 31 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 159 (1910).

In der Abhandlung von Richards und Forbes wurde die Cady-sche Gleichung folgendermassen umgestellt:

$$\pi - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{U}{\nu F},$$

und die beiden Seiten wurden getrennt berechnet und verglichen. So wurden alle Fehler, sowohl diejenigen der Theorie, wie diejenigen der Beobachtung auf den kleinsten vorkommenden Ausdruck $\frac{U}{\nu F}$ gehäuft und machten naturgemäss einen viel grössern Prozentsatz dieses kleinsten Ausdruckes aus, als es bei Anwendung auf den viel grössern Ausdruck $\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2}$, wie in der vorliegenden Abhandlung, der Fall gewesen wäre. Cadys Gleichung versagte demnach, wenn sie auf die Berechnung des kleinsten Ausdruckes durch Differenzbildung angewendet wurde. Aber die jetzige Art der Darstellung zeigt, dass die Gleichung bei der annähernden Berechnung des Temperaturkoeffizienten einer Amalgamkette von Nutzen sein kann.

Mit zunehmender Verdünnung der Amalgame wird die Erfüllung der Gleichung natürlich genauer, da das Konzentrationsverhältnis ein immer genaueres Mass der osmotischen Arbeit abgibt, und wahrscheinlich alle andern Unregelmässigkeiten abnehmen.

Ähnliche Berechnungen für Blei geben ähnliche Resultate.

Wenden wir uns jetzt dem von Richards und Forbes untersuchten Kadmium zu, so finden wir, dass die dort wiedergegebenen Resultate einigermassen ähnliche Andeutungen geben, wenn sie nach der jetzigen Methode verglichen werden. So gab die Kette 1—5[1]) (welche aus einem 2·955% Kadmium enthaltenden Amalgam und einem andern Amalgam, welches durch Verdünnen von 12·226 g des erstern mit 12·762 g Quecksilber erhalten wurde, hergestellt worden war) ein Potential von 0·009405 Volt bei 23·03°, und sie hätte den Wert für die Funktion $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T} = 0{\cdot}003655$[2]) haben müssen.

Aus diesen Tatsachen lassen sich die folgenden Ergebnisse berechnen:

$$\frac{R}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{8{\cdot}316}{193060} 0{\cdot}703 = 0{\cdot}0000303$$

$$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = 0{\cdot}003655\,\pi_0 = 0{\cdot}003655\left(\pi_{23°} - 23\frac{\Delta\pi}{\Delta T}\right) = 0{\cdot}0000318$$

$$\text{Differenz} = 0{\cdot}0000015$$

[1]) Carnegie Institution of Washington, Publication **56, 46** (1906).

[2]) Daselbst 50.

Demnach überschreitet die Abweichung, die (nach der schon beim Zink erklärten, frühern Rechenmethode) sehr gross erschienen war, wenn sie auf das kleinste Glied gehäuft wurde, nicht 5%, wenn sie auf die grössern Glieder geworfen wird.

So zeigen alle sechs Metalle Thallium, Indium, Zinn, Blei, Zink und Kadmium eine annähernde Übereinstimmung mit der Cadyschen Gleichung, wenn sie auf diese Weise geprüft wird. Die Abweichung ist nie grösser als 5% und gewöhnlich wenig grösser als 2%. Die Abweichungen sind zuweilen in der einen, zuweilen in der andern Richtung und sind manchmal nicht grösser als die Versuchsfehler. Der bequemern Bezugnahme wegen ist es zweckmässig, in einer einzigen Tabelle alle diese Resultate betreffs der Gleichung:

$$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = \frac{R \ln \frac{c_1}{c_2}}{\nu F}$$

zusammenzustellen. Obgleich Tabelle 12 keineswegs alle Resultate wiedergibt, die aus den Messungen berechnet werden können, zeigt sie ein typisches Beispiel für jedes Metall, wie auch die Wirkung zunehmender Verdünnung.

Tabelle 12.

Anwendung der von der Cadyschen Formel abgeleiteten Gleichung.

| Metall | Bezeichnung der Kette | % festes Metall in den konzentriertern Amalgamen | Temperaturkoeffizient | |
|---|---|---|---|---|
| | | | beob. | ber. |
| Thallium | $C_1-C_2$ | 1·84 | 0·000108 | 0·000108 |
| „ | $B_2-B_3$ | 0·172 | 0·000104 | 0·000106 |
| Indium | $E_1-E_2$ | 1·92 | 0·000044 | 0·000046 |
| Zinn | $J_1-J_2$ | 0·21 | 0·000052 | 0·000053 |
| Zink | $M_1-M_3$ | 0·91 | 0·000093 | 0·000095 |
| „ | $M_3-M_4$ | 0·10 | 0·000051 | 0·000051 |
| Blei | $P_1-P_2$ | 1·02 | 0·000073 | 0·000075 |
| „ | $Q_1-Q_2$ | 0·10 | 0·000079 | 0·000079 |
| Kadmium | *R.* u. *F.* 1—5 | 2·95 | 0·000032 | 0·000030 |

Die theoretische Bedeutung der guten Übereinstimmung, die sich in dieser Tabelle zeigt, ist einer weitern Beachtung wert.

Das Ergebnis kann folgendermassen ausgesprochen werden: Der Temperaturkoeffizient der E.K., einer aus flüssigen Amalgamen aufgebauten Kette, ist tatsächlich angenähert gleich dem idealen Potential der Kette (berechnet aus den relativen Konzentrationen der Amalgame) dividiert durch die absolute Temperatur. Das Resultat ist unabhängig von der Temperatur: die Zu-

nahme des Potentials ist eine lineare Funktion. Dies ist schon experimentell gezeigt worden[1]).

Man kann nach der letzten Bedeutung dieser Erscheinung fragen, und es sei hier der folgende Vorschlag zu einer versuchsweisen Erklärung gemacht.

In diesen Ketten ist die Änderung der Wärmekapazität während der Reaktion sehr gering. Daher kann man nach dem von einem der Verfasser[2]) unlängst aufgestellten Theorem erwarten, dass die Abgabe an freier Energie durch den chemischen Teil der Veränderung gleich der Gesamtenergieabgabe sein würde, und von beiden würde man erwarten, dass sie sich mit der Temperatur nicht ändern. Demnach würde der Teil der E. K., der von der chemischen Änderung herrührt, keinen Temperaturkoeffizienten haben, und die ganze Änderung des Potentials mit der Temperatur muss der Änderung der osmotischen Arbeit zugeschrieben werden. Von dieser würde man erwarten, dass sie linear verläuft und direkt abhängig von den Konzentrationen ist, wie sich dies tatsächlich, wenigstens annähernd gefunden hat. Man würde diese Regel nur dann als gültig annehmen, wenn während der Reaktion keine Änderung der Wärmekapazität eintritt. So haben diese mühsamen und zeitraubenden Messungen neues Licht auf den Mechanismus der galvanischen Kette geworfen und haben die auf sie verwendete Arbeit gerechtfertigt.

Die Gleichung von Cady kann auch dazu benutzt werden, die E. K. aus der Reaktionswärme und der Konzentrationswirkung, vorausgesetzt, dass diese bekannt sind, zu berechnen. In der Tat entspricht dies Cadys erster Methode, die Resultate auszudrücken. In einem spätern Abschnitt sind die Reaktionswärmen mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten und der Helmholtzschen Gleichung berechnet. Unter Benutzung der dort angegebenen Werte für $U$ und der schon in diesem Abschnitt angegebenen Werte der Konzentrationsverhältnisse sind die in Tabelle 13 angeführten Resultate aus der Cadyschen Gleichung:

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

erhalten.

---

[1]) S. 130 der Abhandlung I.

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **36**, 300 (1902); Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 138 (1902). Dieses Theorem ist in sehr interessanter Weise von Nernst ausgearbeitet worden (siehe Nernsts Silliman Lectures) „Thermodynamics and Chemistry, S. 130, New York 1907.

Tabelle 13.

Berechnung der E. K. durch Cadys Gleichung.

| Metalle | Bezeichnung der Kette | Beobachtetes Potential bei 0° | Potential, berechnet nach *Cady* | Differenz, Fehler der *Cady*schen Gleichung | Fehler der einfachen Konzentrationsgleichung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Volt | Volt | Millivolt | |
| Thallium | $C_1-C_3$ | 0·03390 | 0·03392 | + 0·02 | — 4·41 |
| „ | $C_2-C_3$ | 0·02048 | 0·02060 | + 0·12 | — 1·02 |
| Indium | $E_1-E_2$ | 0·01445 | 0·01493 | + 0·48 | — 1·86 |
| Zinn | $J_1-J_2$ | 0·01361 | 0·01415 | + 0·54 | + 0·90 |
| Zink | $M_1-M_2$ | 0·02424 | 0·02477 | + 0·53 | + 1·28 |
| Kadmium | *R* u. *F.* 1—5 | 0·00867* | 0·00830* | — 0·37 | — 0·34 |
| Blei | $P_1-P_2$ | 0·00896 | 0·00914 | + 0·18 | + 1·93 |
| „ | $P_2-P_4$ | 0·01626 | 0·01663 | + 0·37 | + 0·68 |
| „ | $Q_1-Q_3$ | 0·03138 | 0·03123 | — 0·15 | + 0·24 |

* Reduziert auf 0° von Beobachtungen bei 23°.

Aus dem Vergleich dieser Resultate in der fünften Kolonne mit denjenigen in der sechsten ist klar ersichtlich, dass die Cadysche Gleichung der Wirklichkeit viel näher kommt als die von Türinsche. Die durchschnittliche Abweichung der Cadyschen Gleichung beträgt nur ungefähr 0·3 Millivolt, während die mittlere Abweichung bei der einfachern Gleichung ungefähr 1·3 Millivolt ausmacht. Mit andern Worten, die Abweichung des Potentials von den einfachen, durch das Gasgesetz gegebenen Werten kann hauptsächlich der Reaktionswärme zugeschrieben werden. Es ist aber trotzdem klar, dass die Unterschiede, obgleich sie viel kleiner sind als früher, doch noch in den meisten Fällen ausserhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Man sieht, dass die Cadysche Gleichung im Falle der konzentrierten Thalliumkette fast ganz genau stimmt. Bei den Zinn-, Zink- und den konzentrierten Bleiketten reicht die Korrektion aus der Reaktionswärme nicht aus, um die Abweichung von dem einfachen Konzentrationsgesetz zu erklären. Bei den Indiumketten und den verdünnten Thallium- und Bleiketten liefert die Verdünnungswärme eine zu grosse Korrektion, und beim Kadmium liegt die Korrektion nach der verkehrten Richtung.

Es ist interessant, festzustellen, dass unter der Annahme, dass $U$ bei verschiedenen Temperaturen konstant ist, die Cadysche Gleichung voraussagt, dass der Unterschied zwischen den beobachteten Werten und den aus den Konzentrationen allein nach der einfachern Gleichung berechneten ebenfalls von der Temperatur unabhängig sein sollte. Bei Betrachtung der Tabellen wird man sehen, dass dies für alle in diesen Tabellen vorkommenden Metalle mit beträchtlicher Annäherung zutrifft.

Die Zahlen für Thallium und Blei (Tabelle 14) aus der Arbeit von Richards und J. H. Wilson mögen als Beispiel dienen.

Tabelle 14.

Unterschied zwischen den beobachteten Werten und den „Konzentrations"werten in Millivolt.

| Temperatur | Kette $C_1-C_2$ | Kette $C_2-C_3$ | Kette $C_3-C_4$ | Kette $P_1-P_2$ | Kette $P_2-P_4$ | Kette $Q_1-Q_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4·364 | 1·014 | 0·266 | 1·935 | 0·983 | 0·258 |
| 15 | 4·356 | 0·989 | 0·263 | — | — | — |
| 30 | 4·357 | 1·000 | 0·266 | 1·957 | 1·022 | 0·242 |

Diese annähernde Konstanz der Werte von $\pi_{beob.} - \pi_{ber.}$ bei verschiedenen Temperaturen ist schon von Cady[1]) beobachtet worden und wurde von ihm als Beweis für die Konstanz der Verdünnungswärme der Kette innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches erkannt. Seine Bestätigung war indessen viel weniger genau wie die unserige. Die Beziehung ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern ist auch praktisch nützlich, da sie ein Mittel zur Kontrolle der Potentialmessungen liefert.

Die Abweichungen von der genauen Erfüllung der Cadyschen Gleichung müssen, wie dies in der vorhergehenden Abhandlung geschehen ist, dem Umstand zugeschrieben werden, dass der Ausdruck $\ln \frac{c_1}{c_2}$ kein genaues Mass zur Berechnung der freien Energie der osmotischen Wirkung abgibt. Wie vorher bemerkt worden ist, können diese Unregelmässigkeiten kaum genau verfolgt werden, solange nicht genaue Messungen der osmotischen Drucke der Amalgame gemacht worden sind, und solche stehen noch nicht zur Verfügung. Die schon so häufig angezogene Abhandlung von Richards und Forbes bestätigt in mehr als ausreichender Weise die einleuchtende Tatsache, dass die Bildung von Hydrargyraten in Lösung bestrebt sein wird, das beobachtete Potential zu erhöhen, während die Polymerisation des gelösten Metalles die Tendenz haben wird, es zu vermindern. Diese Abhandlung offenbarte auch die Tatsache, dass, wenn beim Kadmium der von dem aufgelösten Kadmium eingenommene Raum in Rücksicht gezogen wird, ein grosser Teil des Unterschiedes zwischen den theoretischen und den berechneten Werten verschwindet. Nach einer früher gemachten ähnlichen Beobachtung von Morse und Frazer[2]) ist der zu grosse osmotische Druck von Zuckerlösungen auf ähnliche Weise zu korrigieren.

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 562.

[2]) Amer. Chem. Journ. **34**, 1 (1905); **37**, 324, 425, 558 und **38**, 175 (1907).

Ganz neuerdings hat Lewis[1]) in einer interessanten Abhandlung darauf hingedeutet, dass eine allgemeiner genaue Methode, den osmotischen Effekt auszudrücken, sich in der im wesentlichen folgendermassen ausgedrückten Verallgemeinerung findet: „Die Wirksamkeit eines Stoffes ist seinem Molenbruch proportional. So kann man, statt den sich elektrisch kundgebenden osmotischen Effekt einer Konzentrationskette durch die Gleichung $\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ auszudrücken, denselben durch die Gleichung $\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{n}{n+N_1} \Big/ \frac{n}{n+N_2}$ zum Ausdruck bringen, wo $n$ die Anzahl der g-Moleküle der gelösten Substanz, und $N_1$, resp. $N_2$ die Anzahl g-Moleküle des Lösungsmittels in den beiden Amalgamen bedeutet. Dies ist im wesentlichen eine Anwendung der Raoultschen Gleichung auf die E. K. Auf ähnliche Weise würde die Cadysche Gleichung die Gestalt annehmen:

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{n+N_2}{n+N_1}.$$

Keine von diesen Gleichungen wird von Lewis in seiner Abhandlung genau in dieser Gestalt gegeben, aber jede ist ein unmittelbares Ergebnis aus seinen Schlussfolgerungen.

Es ist leicht einzusehen, dass keine von diesen Gleichungen in den vorliegenden Fällen sehr verschiedene Resultate geben wird, wie die Konzentrationsgleichungen. In der Tat führen, wenn das Atomvolumen der gelösten Substanz das gleiche ist, wie dasjenige des Quecksilbers, die beiden Wege zu genau dem gleichen numerischen Resultat, wie sich aus der folgenden Betrachtung ergibt.

Es ist klar, dass im allgemeinen $N = \frac{W}{M} = \frac{V}{A}$, wo $N$ die Anzahl g-Moleküle, $W$ das Gesamtgewicht der Substanz, $V$ das Gesamtvolumen der Substanz und $M$ und $A$, resp. das Atomgewicht und das Atomvolumen bedeuten. Wenn wir grosse Buchstaben zur Bezeichnung des Lösungsmittels und kleine Buchstaben zur Bezeichnung des gelösten Stoffes benutzen, haben wir folgenden Ausdruck:

$$\frac{\frac{n}{N_1+n}}{\frac{n}{N_2+n}} = \frac{N_2+n}{N_1+n} = \frac{\frac{V_2}{A}+\frac{v}{a}}{\frac{V_1}{A}+\frac{v}{a}},$$

[1]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 668 (1908). Siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 163 (1907). Im Zusammenhange mit letzterer Abhandlung siehe Journ. Phys. Chem. **4**, 389 (1900).

dabei soll $a$ das Atomvolumen des gelösten Stoffes in gelöstem Zustand, d. h. das vergrösserte Volumen, das ein g-Atom im Quecksilber hervorruft, bedeuten, und $v$ das entsprechende Volumen der betrachteten Substanz. Wenn in dieser Gleichung $A = a$, heben sie sich auf, und das letzte Glied der Gleichung nimmt eine Gestalt an, die derjenigen des vorhergehenden Gliedes gleicht, und gibt gleiche Resultate, aber mit $V$ und $v$ an Stelle von $N$ und $n$. Diese Konsequenz mag auf den ersten Blick in der Lewisschen Abhandlung nicht wahrnehmbar sein.

Anderseits wird, wenn $A > a$ das Raoultsche Gesetz einen niedrigern theoretischen Wert geben, als das Konzentrationsgesetz, und wenn $A < a$, trifft das Gegenteil zu. Die hier in Frage kommenden Metalle haben so nahezu die gleichen Atomvolumina, dass die Abweichungen sehr gering sind, wie die folgende Tabelle zeigt. (Alle Ketten befanden sich bei 0°.)

Tabelle 15.

Vergleich der Raoultschen Gleichung mit der Konzentrationsgleichung.

| Metalle | Kette | * Atomvolumen des gelösten Metalls | Vergleich der Atomvolumina | Ber. nach *Raoults* Gleichung | Ber. nach Konzentrationsgleichung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Millivolt | Millivolt |
| Thallium | $C_1-C_2$ | 17·6 | $A < a$ | 29·59 | 29·53 |
| Indium | $E_1-E_2$ | 15·5 | $A < a$ | 12·60 | 12·59 |
| Kadmium | *R.* u. *F.* 1—5 | 11·9 | $A > a$ | 8·28 | 8·33 |
| Reines Quecksilber | — | 14·8 | — | — | — |

* Diese Werte sind aus den Dichten der Amalgame auf S. 29 der Abhandl. I berechnet.

Ein Vergleich der beiden letzten Kolonnen zeigt, dass die Unterschiede klein sind, und mit verdünntern Amalgamen sind sie noch kleiner.

Man wird bemerken, dass in derartigen Fällen diese beiden Gleichungen Resultate geben, die tatsächlich sehr stark von denjenigen abweichen, welche nach der nur den vom Lösungsmittel eingenommenen Raum in Rücksicht ziehenden Berechnungsart gewonnen sind, wo $\pi = \frac{RT}{vF} \ln \frac{N_1}{N_2}$. Letztere Methode wird offenbar, wie von Richards und Forbes gefunden worden ist, einen viel höhern Wert geben. Für die Kadmiumkette ergab er sich zu 8·56 Millivolt bei 0° anstatt 8·3, wie er durch die obigen Gleichungen gegeben wird, während der tatsächlich beobachtete Wert bei 0° 8·67 Millivolt betrug[1]).

[1]) Richards und Forbes, Carnegie Institution of Washington, Publication 56, 62 (1906). Die dort angegebenen Werte gelten für 23°.

Jedenfalls ist klar, dass die neue Art der Berechnung der Resultate aus der Raoultschen Gleichung kein Licht auf die grössern Abweichungen der Ketten von der Cadyschen Gleichung wirft, denn diese Abweichungen sind viel zu gross, um durch so unbedeutende Änderungen in den von der Theorie vorausgesagten Zahlen erklärt zu werden, und manche der Änderungen liegen in der verkehrten Richtung. Aus diesem Grunde wurde es für überflüssig erachtet, die neuen theoretischen Werte für jeden Fall nochmals zu berechnen.

Als ein Ergebnis dieser Betrachtungen kann man hinstellen, dass während die Cadysche Gleichung in der einen oder andern ihrer Formen ein ziemlich befriedigendes Mittel abgibt, den Temperaturkoeffizienten einer Amalgamkette (und wahrscheinlich auch von andern Ketten, in denen eine nur geringe Änderung der Wärmekapazität eintritt) zu berechnen, und das beste verfügbare Mittel darstellt, das Potential ohne elektrische Messungen zu finden, sie keine gute Methode zur Bestimmung der Verdünnungswärme liefert. Diese letztere Grösse ist viel genauer mit Hilfe der Helmholtzschen Gleichung berechenbar, auf die die Aufmerksamkeit des Lesers jetzt gelenkt sei.

### Die Helmholtzsche Gleichung.

In der vorhergehenden Abhandlung wurden die Temperaturkoeffizienten der aus Amalgamen von Thallium, Indium und Zinn bestehenden Ketten zur Berechnung der Verdünnungswärme nach der Helmholtzschen Gleichung benutzt.

Wenden wir uns zunächst dem Falle des Zinks zu, so können wir die Kette $M_1$—$M_3$ nehmen, wo $\pi_0 = 24{\cdot}237$[1]) Millivolt, und $\Delta\pi$ zwischen 0 und $29{\cdot}96^0 = 2{\cdot}799$ Millivolt ist.

Da gezeigt worden ist, dass der Temperaturkoeffizient sehr nahe, wenn nicht ganz unabhängig von der Temperatur ist, kann der angeführte Wert für $0^0$ benutzt werden. Dann ist:

| | |
|---|---|
| $\pi_0 \nu F$ | 4679·2 Joule, |
| $\nu F T \frac{\Delta\pi}{\Delta T}$ | 4926·0 Joule, |
| $U$ | — 246·8 Joule. |

Dieser Wert für die Verdünnungswärme, — 246·8 Joule oder — 59·0 Kalorien, ist beträchtlich grösser als der durch tatsächliche thermochemische Messungen gefundene, von — 52 Joule. Der Unterschied rührt zum Teil von der Tatsache her, dass die Kette in der jetzigen Berechnung eine viel weitergehende Verdünnung involvierte

[1]) Diese Abhandlung S. 171.

als diejenige, die dem thermochemischen Versuch entsprach. Im vorliegenden Falle war das eine Amalgam ungefähr neunmal so verdünnt, wie das andere, während im thermochemischen Versuch Verdünnung nur auf das doppelte Volumen stattgefunden hatte. Es ist nichtsdestoweniger klar, dass selbst falls die Wärme, welche bei der weitern Verdünnung der Amalgame absorbiert worden wäre, in Rücksicht gezogen wird, die elektrochemische Berechnung der abkühlenden Wirkung die wirklichen thermochemischen Messungen übertrifft. Dieser Mangel an Übereinstimmung war nach den in dem frühern Abschnitt dieser Monographie schon mitgeteilten Resultaten über Thallium, Indium und Zinn zu erwarten; in allen diesen Fällen zeigte sich der thermochemische Effekt zu klein, und in dem bald zu besprechenden Fall des Bleies wurde dieselbe Abweichung beobachtet. Die mangelhafte Übereinstimmung ist zweifellos nicht die Schuld der Helmholtzschen Gleichung, sondern der Unzulänglichkeit des bei der thermochemischen Arbeit benutzten Uhrwerkrührers. Flüssige Amalgame lassen sich wegen ihrer grossen Trägheit schwer mischen, aber ihre gute Leitfähigkeit bewirkt rasch die Einstellung einer durchwegs fast gleichmässigen Temperatur, selbst wenn sie nicht gründlich gemischt sind. Deshalb können leicht Täuschungen hinsichtlich der Ergebnisse eintreten.

Trotz des Mangels genauer Übereinstimmung ist das thermochemische Resultat von Richards und Forbes doch von Wert, denn es zeigt, dass flüssige Zinkamalgame bei der Verdünnung wirklich eine starke abkühlende Wirkung hervorbringen, und es bestätigt so, sowohl in bezug auf das Vorzeichen, wie die Grössenordnung die Resultate der elektrischen Messungen.

Wenden wir uns jetzt dem Kadmium zu, so finden wir, dass die Arbeit von Richards und Forbes[1]) quantitative, wie auch qualitative Bedeutung hat. Aus den elektrischen Messungen finden wir, dass $U$ nur gleich $-6$ Joule ist. Dieser Wert ist nicht grösser als der mögliche Versuchsfehler, und sein Vorzeichen ist daher einigermassen unsicher; er wird aber trotzdem gestützt durch die sehr geringe Abkühlung, die damals wirklich gefunden wurde. In diesem Falle würde die unzureichende Durchmischung in dem thermochemischen Versuch sehr geringe Bedeutung haben, weil der zu beobachtende Effekt einen so geringen Teil der ganzen Erscheinung ausmachte.

In diesem Zusammenhang mag bemerkt werden, dass Carhart[2]) auf Grund seiner Theorie, ohne veröffentlichte experimentelle Recht-

[1]) Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. **56**, 50 u. 57 (1906).

[2]) Phys. Rev. **26**, 216 (1908).

fertigung annimmt, die Verdünnungswärme von Kadmiumamalgamen sei positiv, nicht negativ. Unserer Erfahrung nach steht diese Annahme mit den Tatsachen im Widerspruch. Mit Unterstützung von Dr. H. L. Frevert hat einer von uns gefunden, dass feste Kadmiumamalgame beim Auflösen in mehr Quecksilber eine starke Abkühlung bewirken, und man hat Grund genug, zu glauben, dass die Verdünnung flüssiger Kadmiumamalgame ebenfalls eine endothermische Reaktion ist, obgleich sie eine so geringe Wärmewirkung besitzt, dass sich genaue Messungen schwierig gestalten. Die Verdünnung eines dreiprozentigen Kadmiumamalgams mit einem gleichen Volumen Quecksilber würde über 30 Joule entwickeln, falls Carharts Theorie zuträfe, und diese würden die Temperaturen des Kalorimetersystems um 0·02° erhöht haben. Ein so grosser thermischer Effekt hätte sich der Wahrnehmung nicht entziehen können.

Dieses Beispiel bleibt die genaueste bisher jemals erbrachte Bestätigung der Helmholtzschen Gleichung, indem es in die Versuchsfehler von ungefähr 0·1% fällt. Die interessanten Messungen von Carhart[1]) zeigen eine durchschnittliche Abweichung von nahezu 2%.

Wenn wir uns jetzt dem Blei zuwenden, so finden wir ganz ähnliche Resultate wie beim Zinn und Zink. Bei der Kette $P_1$—$P_2$, ergab sich $U$ zu —338 Joule.

Es wurde der Versuch gemacht, diesen Wert durch tatsächliche thermochemische Messungen zu bestätigen, wobei derselbe Apparat verwendet wurde, wie in den andern, schon in den frühern Abhandlungen erwähnten Fällen. Der Apparat eignete sich nicht zu genauen quantitativen Arbeiten, aber die Prüfung genügte, um einen sehr ausgesprochenen Abkühlungseffekt von 0·018° im Apparat anzuzeigen und um in bezug auf Vorzeichen und Grössenordnung die aus den elektrischen Messungen berechnete Zahl zu bestätigen.

Bei der auf gleiche Weise ausgeführten Berechnung aus den elektrischen Messungen der andern Bleiketten zeigt sich, dass die Werte für die Verdünnungswärme zunehmen, wenn die Verdünnung zunimmt. Zahlen für drei Bleiketten sind in Tabelle 16 angegeben, um als typische Beispiele für diese Erscheinung zu dienen, die natürlich auch bei den Messungen mit andern Metallen auftritt, soweit es deren Genauigkeit ermöglicht. Es ist von Interesse, festzustellen, dass die maximale Abkühlungswirkung der Verdünnung in einer nur 0·1% Blei (oder 1 Grammatom in 15 l) enthaltenden Lösung nicht erreicht ist; denn ein Amalgam von dieser beträchtlichen Verdünnung zeigt bei der Ver-

[1]) Phys. Rev., März 1908.

dünnung auf das 14-fache Volumen noch eine Absorption von 20 weitern Kalorien. Dieses letztere ausserordentlich verdünnte Material würde wahrscheinlich bei weiterer Verdünnung nur noch sehr wenig absorbieren, daher ist der Grenzwert wahrscheinlich nicht mehr sehr weit entfernt. Nach diesen Ergebnissen muss also ein in 100 Grammatomen Quecksilber gelöstes Grammatom Blei bei unendlicher Verdünnung ungefähr 540 Joule oder 130 Kalorien aufnehmen; und von diesem Betrag werden ungefähr zwei Drittel aufgenommen, wenn das Amalgam mit dem zweifachen Volumen Quecksilber verdünnt wird.

Mit diesen Zahlen sind auch die andern in dieser Monographie durch Anwendung der Helmholtzschen Gleichung erhaltenen Resultate der Bequemlichkeit halber wiederholt.

Tabelle 16.

Verdünnungswärme von Amalgamen berechnet aus den elektrischen Messungen.

| Metall | Bezeichnung der Kette | Verdünnungsbereich (% Metall) | Verdünnungswärme pro g-Atom festes Metall | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Joule | g-Kalorien |
| Thallium | $C_1-C_2$ | 1·84 bis 0·53 | + 427 | + 102·3 |
| „ | $C_2-C_3$ | 0·53 „ 0·23 | + 109 | + 26·1 |
| Indium | $E_1-E_2$ | 1·92 „ 0·38 | + 677 | + 161·9 |
| „ | $G_1-G_2$ | 0·016 „ 0·008 | — 4 | — 1·9 |
| Zinn | $J_1-J_2$ | 0·21 „ 0·061 | — 69 | — 16·5 |
| Zink | $M_1-M_2$ | 0·91 „ 0·10 | — 247 | — 59·0 |
| Kadmium | *R.* u. *F.* 1—5 | 2·45 „ 0·29 | — 6 | — 1·4 |
| Blei | $P_1-P_2$ | 1·02 „ 0·40 | — 338 | — 80·8 |
| „ | $P_2-P_4$ | 0·40 „ 0·093 | — 117 | — 28·0 |
| „ | $Q_1-Q_2$ | 0·10 „ 0·007 | — 77 | — 20·3 |

Da die Wärmekapazität des reagierenden Systemes wesentlich konstant ist, sind diese Werte von der Temperatur unabhängig, soweit unsere Messungen in Betracht kamen. Ihre hauptsächlichste Unsicherheit hängt von der Schwierigkeit ab, die Temperaturkoeffizienten kleiner, elektromotorischer Kräfte genau zu messen; sie sind aber genau genug, um als ziemlich guter Führer zu dem Verhalten der entsprechenden Amalgame zu dienen. Sie sind kaum genau genug, um als Grundlage für die Suche nach einem exakten mathematischen Gesetz, das die Änderung der Wärmewirkung mit zunehmender Verdünnung regelt, zu dienen, obgleich eine solche Forschung ein interessanter Ausblick noch genauerer Messungen wäre.

**Vergleich der Abweichungen vom Konzentrationsgesetz.**

Wie in der vorhergehenden Abhandlung[1]) ist es interessant, die Abweichungen der von den verschiedenen amalgamierten Metalle gezeigten Potentiale von den Forderungen des einfachen Konzentrationsgesetzes zu vergleichen. Um die Sachlage deutlicher zum Ausdruck zu bringen, sind in der folgenden Figur die verschiedenen Kurven, die die Abweichungen der verschiedenen Potentiale von der Konzentrationsgleichung zeigen, zusammen angegeben. Diese Linien sind alle im selben Massstab gezeichnet und so angeordnet, dass für irgend eine Ordinate die Atomkonzentration die gleiche ist. Wenn die Cadysche Gleichung eine vollkommene Korrektion darstellen würde, würde sie alle Linien in die mit *O* bezeichnete horizontale Gerade umwandeln. Tatsächlich sind im Mittel nur ungefähr $^3/_4$ der Abweichungen so zu erklären, und nur Thallium und Blei werden der horizontalen Geraden näher gebracht, als die unkorrigierte Kurve für Kadmium.

Diese Kurven geben daher nicht nur ein ausgezeichnetes Gesamtbild des Verhaltens dieser Amalgame, sondern sie setzen auch jedermann in den Stand, mit verhältnismässig geringem Zeitaufwand das Potential zu berechnen, das zwischen zwei Amalgamen desselben Metalles zwischen diesen Konzentrationsgrenzen tatsächlich bestehen würde. Die Teilungen in der Richtung der Abszissen bedeuten in jedem Falle das Verdoppeln des Volumens. Es sei beabsichtigt, das Potential zwischen einem Amalgam von einer gegebenen Konzentration und demjenigen, dessen Konzentration den vierten Teil beträgt, ausfindig zu machen. Die Stelle des konzentriertern Amalgams wird auf der entsprechenden Kurve aufgesucht, und die zweite Stelle wird gerade zwei Teile nach rechts liegen. Der Unterschied der Ordinaten, die diesen beiden Punkten zukommen, wird für diese besondere Kombination die Abweichung vom genauen Gasgesetz angegeben. Daher ist das Potential nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F}(\ln 4) \pm \Delta\pi,$$

wo $\Delta\pi$ die eben erwähnte Differenz der Ordinaten bedeutet. Wenn irgend eine andere Verdünnung als 2, 4, 8, 16 gewünscht wird, so kann der entsprechende Punkt leicht aus diesen und einer Logarithmentafel ausfindig gemacht werden, wobei im Auge zu behalten ist, dass jede grosse Abteilung in der Richtung der Abszissen 0·30103 für die Briggschen und 0·6932 für die natürlichen Logarithmen bedeutet.

[1]) T. W. Richards und J. H. Wilson, loc. cit.

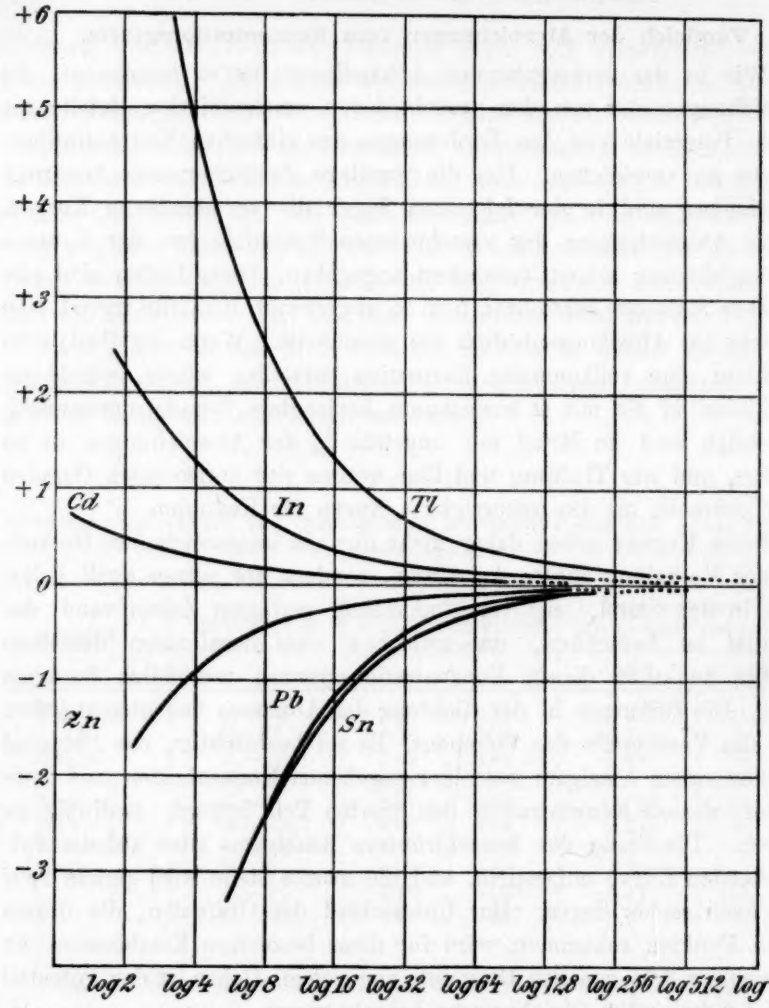



Fig. 4. Die Annäherung der Potentiale aller Amalgame an das Konzentrationsgesetz.

Die Abweichungen, sowohl die positiven, wie die negativen sind in Millivolt als Ordinaten aufgetragen, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen. Thallium, Indium und Kadmium geben grössere Potentiale als die Gleichung $\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_1}{c_2}$; Zink, Blei und Zinn geben niedrigere Potentiale, als die tatsächlichen so berechneten Werte. Der Ursprung der Abszissen entspricht 4·00 g-Atomen gelösten Metalles pro Liter, und die Figur erstreckt sich auf 1024 mal so verdünnte Amalgame wie ein solches (d. h. auf Amalgame mit 1 g-Atom auf 256 Liter). Die punktierten Linien sind extrapoliert. Die Kurven sind fast, wenn nicht ganz unabhängig von der Temperatur, wenigstens zwischen 0 und 30°, ausgenommen den Fall des Zinns, das bei 0° nur äusserst wenig löslich ist.

Der hier benutzte Massstab der Kurven ist für genaue Messungen etwas klein. Offenbar könnte das Potential kaum genauer als vielleicht auf $^1/_{50}$ Millivolt gefunden werden, da die grossen Abteilungen in der Richtung der Ordinaten Millivolt darstellen. Aber dieses selbe Prinzip könnte in grösserm Massstab und mit genauern Zahlen mit jedem gewünschten Genauigkeitsgrad verwendet werden.

Man sieht, dass alle Kurven mit steigender Verdünnung sich dem horizontalen Verlauf nähern. Es ist klar, dass lange vor Erreichung der unendlichen Verdünnung die Werte innerhalb der Messungsfehler mit den Gleichungen von von Türin oder von Cady übereinstimmen werden. Das schien uns so klar zu sein, dass die Verlängerung der Kurven nach rechts uns kaum der damit verbundenen Mühe wert erschien, besonders da die Möglichkeit von Irrtümern stark zunimmt, wenn die Amalgame verdünnter werden. Das mögliche Auftreten einer „sich das Gegengewicht haltenden" Reaktion bei grosser Verdünnung suchten wir zu entdecken, nicht indem wir grössere Verdünnungen verwendeten, sondern vielmehr indem Metalle mit den kleinstmöglichen Lösungsdrucken benutzten. Die interessante Arbeit von Hulett und und De Lury, deren Veröffentlichung erfolgte, nachdem unsere Untersuchung abgeschlossen war, ergänzt letztere, indem sie die Kurve für das eine der Metalle, Kadmium, viel weiter nach rechts führt, als wir es getan haben. Keine von unsern Kurven lässt irgendwelche sichern Anzeichen der sich das Gegengewicht haltenden Reaktion erkennen, nach der Hulett und De Lury unabhängig suchten, obgleich mehrere der Metalle deutlich weniger elektropositiv als Kadmium sind.

Zum Schluss drücken wir mit Vergnügen der Carnegie Institution of Washington unsern Dank für die weitherzige pekuniäre Unterstützung aus.

**Zusammenfassung.**

Die in den vorhergehenden Abhandlungen erhaltenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die elektromotorischen Kräfte verschiedener Ketten, welche Amalgame von Thallium, Indium, Zinn, Zink, Blei, Kupfer und Lithium enthielten, sind mit vielen Vorsichtsmassregeln gegen experimentelle Irrtümer bei 0 und 30° gemessen worden.

2. Die Temperaturkoeffizienten von Zinkamalgame enthaltenden Ketten sind ebenfalls erhalten worden, indem Ketten bei 0° gegen solche bei 30° geschaltet wurden.

3. Es ist gezeigt worden, dass in jedem Fall die konzentriertern

Amalgame beträchtlich von den nach dem einfachen Konzentrationsgesetz berechneten theoretischen Werten abweichen. Dabei ähneln Thallium und Indium dem Kadmium, insofern als sie höhere Potentiale liefern, als sie das Konzentrationsgesetz fordert, während Blei und Zinn dem Zink ähnlich sind, da sie niedrigere Potentiale zeigen, als sie das Konzentrationsgesetz verlangt. Thallium zeigte die grösste positive Abweichung und Zinn und Blei die grösste negative.

4. Es ist weiterhin gezeigt worden, dass im Mittel ungefähr drei Viertel von jeder dieser Abweichungen durch die Verdünnungswärme des Amalgams erklärt werden können, gemäss der Gleichung von Cady.

5. Das andere Viertel der Abweichung, das sich nicht durch die Cadysche Gleichung erklären lässt, muss entweder Versuchsfehlern oder, wahrscheinlicher, der Ungenauigkeit des Konzentrationsgesetzes zugeschrieben werden. Eine solche Ungenauigkeit würde entweder durch Polymerisation oder durch Bildung von Hydrargyraten verursacht werden, je nachdem das berechnete Potential höher oder niedriger ist als das beobachtete.

6. Wie weiterhin gezeigt worden ist, fordert die Cadysche Gleichung, dass der Temperaturkoeffizient des Potentials einer Kette dieser Art gleich dem gesamten Konzentrationseffekt dividiert durch die absolute Temperatur sein sollte und von der Temperatur unabhängig sein müsste. Eine annähernde Bestätigung dieser Schlussfolgerungen hat sich in allen untersuchten Fällen durch Vergleich mit den wirklichen Werten ergeben. Diese Tatsache gewährt eine einfache Methode, den Temperaturkoeffizienten der E. K. einer Kette dieser Art mit mässiger Genauigkeit zu berechnen, ohne auf elektrische Messungen angewiesen zu sein.

7. Es ist gezeigt worden, dass sich die Gleichung von Cady nicht gut zur Berechnung der Verdünnungswärme eignet, denn in diesem Falle häufen sich alle Fehler und Abweichungen auf das kleinste Glied der Gleichung.

8. Die Verdünnungswärmen dieser verschiedenen Amalgame sind mit Hilfe der Helmholtzschen Gleichung berechnet worden, und es ist gezeigt worden, dass, wie zu erwarten war, die Verdünnungswärme sehr rasch abnimmt, wenn die Verdünnung fortschreitet.

9. Die Schwierigkeiten der wirklichen thermochemischen Messung der Verdünnungswärme von Amalgamen sind betont worden.

10. Es ist unmöglich, mit einem Zinn in vierwertigem Zustand entweder als Stannichlorid oder als Natriumstannat enthaltenden Elektrolyten, befriedigende Werte zu erhalten. In diesem Zusammenhang

ist darauf hingewiesen worden, dass Cady in seiner Zinnkette ein zweiphasiges Amalgam gehabt haben muss, und dass seine Resultate mit Zinn illusorisch waren.

11. Die Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber wurde zu nur 0·0024, diejenige des Eisens zu 0·00134 Gewichtsprozent gefunden, zu niedrige Beträge, um befriedigende elektrochemische Ergebnisse abgeben zu können. Von den Meyerschen Resultaten betreffs des Kupfers ist gezeigt worden, dass sie ohne Bedeutung sind, denn er bildete sich ein, dass er eine viel konzentriertere Lösung benutzte, die aber eine blosse Suspension von Kupfer in Quecksilber gewesen sein muss.

12. Es ist gezeigt worden, dass, da Lithium nur bis zu 0·036 Gewichtsprozent in Quecksilber löslich ist, die Cadyschen Resultate über Lithium ebenfalls fragwürdig sind, aber von verdünntern Lösungen von Lithium ist gezeigt worden, dass sie sich im allgemeinen verhalten, wie es die Cadysche Gleichung fordert. Wegen der Schwierigkeit, einen geeigneten Elektrolyten ausfindig zu machen, sind keine genauen Bestimmungen ausgeführt worden.

13. Es ist gefunden worden, dass alle Abweichungen vom einfachen Konzentrationsgesetz mit zunehmender Verdünnung abnahmen, so dass bei Erreichung einer Konzentration von 0·01 Grammatom pro Liter sich alle untersuchten Amalgame praktisch wie ideale Lösungen verhielten.

14. Die Dichte von reinem Indium bei 20° wurde zu 7·28 ermittelt.

15. Die Dichten verschiedener flüssiger Amalgame von Thallium, Indium, Zinn und Blei sind bestimmt worden.

# Beiträge zur Frage der Zersetzungsspannung.

Von

**Kurt Bennewitz.**

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Auszug aus der Inauguraldissertation, Berlin, 24. Juli 1909).

(Eingegangen am 3. 1. 10.)

## Einleitung.

In neuern Arbeiten über Zersetzungsspannungen zeigt sich mitunter eine gewisse Skepsis gegen Resultate, die mit Hilfe der Methode der Stromspannungskurven gewonnen sind. Es lässt sich nicht leugnen, dass die allgemein übliche graphische Extrapolation letzterer mit einer gewissen Willkür behaftet ist; so ist es häufig möglich, durch fehlerhafte Bestimmung nur eines Punktes innerhalb einer grössern Reihe sehr exakter Werte eine Unstetigkeitsstelle hervorzurufen, die sich von einem wahren Zersetzungspunkte nicht unterscheiden lässt.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es nun, eine Methode auszuarbeiten, die diese Fehler vermeidet, und sie dann auf einzelne Fälle anzuwenden, die bisher nicht ganz einwandfrei waren, wie das Beispiel der Elektrolyse von Schwefelsäure. Worin diese Verbesserung zu bestehen hat, wollen wir in folgendem betrachten.

In allen den Fällen, wo es sich um Elektrolyse eines Chlor-, Brom-, Jodions oder eines Metallions handelt, hat man es vollkommen in der Hand, die Konzentration der abzuscheidenden Ionen beliebig gross zu machen und die Schärfe des Knickes zu erhöhen. In andern Fällen ist das nicht ohne weiteres möglich; so bei der Schwefelsäure, die uns hier ausschliesslich beschäftigen wird. Während kathodisch nur ein Ion $H^{\cdot}$ vorhanden ist, enthält sie die Anionen $O''$, $OH'$, $SO_4'$, $HSO_4'$, deren Konzentrationen sich im allgemeinen nicht wesentlich variieren lassen. Diese Anionen geben nun einerseits neben $H_2SO_4$ und $H_2O$, die lediglich die Konzentration des Elektrolyten verändern, Sauerstoff, welche Vorgänge wir als Hauptreaktionen bezeichnen wollen. Da sie alle von dem Sauerstoffdruck ausserhalb der Elektrode abhängen, müssen sie auch nur einen Zersetzungspunkt besitzen. Anderseits können sie sich aber auch polymerisieren zu Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure, welchen Nebenreaktionen je ein eigener Zersetzungs-

punkt zuzusprechen sein muss. Es fragt sich nun, ob letztere gegenüber den Hauptreaktionen nicht völlig verschwinden werden. Arbeiten hierüber sind zu nennen von Nernst[1]), Glaser[2]); Bose[3]) und Wulff[4]).

Da nun bei allen diesen Versuchen die Produktion von Sauerstoff stark überwiegt, und bei der Deutung der Stromspannungskurven sein Einfluss die andern überlagert, so sollen zuerst ein paar Bemerkungen über Abscheidung solcher löslichen Gase, speziell Wasserstoff und Sauerstoff, gemacht werden.

Es ist längst darauf hingewiesen worden, dass die charakteristische Unschärfe von Zersetzungspunkten bei flüssigen und gasförmigen Abscheidungen auf ihre Löslichkeit zurückzuführen ist. Es ist ein Nonsens, von Zersetzungspunkten zu reden, wenn die Diffusion nicht völlig beseitigt oder doch sehr herabgedrückt wird.

Im stationären Zustande müssen alle Abscheidungsprodukte an einer Elektrode in derselben Zeit verschwinden, in der sie durch Entladung frei werden, damit jedesmal der Anfangszustand wiederhergestellt wird. Handelt es sich nun um ein Metallion an einer gleichen Metallelektrode, so ändert die ausgeschiedene Schicht die Elektrode nicht wesentlich. Das Metall hat nicht nötig, etwa erst wieder in Lösung zu gehen, damit sich der ursprüngliche Zustand wieder einstellt. Kurz, das Metall verschwindet auf seiner Elektrode quantitativ und momentan. Die Grösse des Stromes wird nun immer von dem jeweilig am langsamsten verlaufenden Prozesse abhängen[5]), hier also der Ionennachlieferung.

Ganz anders bei der Gasabscheidung etwa an einer Platinelektrode. Angenommen, letztere sei vollkommen mit dem Gase gesättigt und stehe mit einer Gasschicht von bestimmtem Drucke im Verteilungsgleichgewicht. Soll nun ein weiterer Strom aufrecht erhalten werden, so steht dem neu entstehenden Gase kein Raum in der Elektrode mehr zur Verfügung, die frühere Gasbeladung muss der neuen weichen. Es wird also ein Diffusionsvorgang einsetzen müssen, der im Gegensatz zu oben durchaus endlich verläuft. Ja noch mehr; er verläuft, wie der Versuch ergibt, so langsam, dass er (nach dem oben erwähnten Satze vom jeweilig am langsamsten verlaufenden Vorgange) den Einfluss der Ionennachlieferung übertrifft und somit massgebend wird für die Grösse des Stromes.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547 (1897).
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 355 (1898).
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 153 (1898).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 87 (1904).
[5]) Siehe z. B. O. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 641 (1906).

Für die Untersuchung aller Diffusionsvorgänge ist nun aber die Grösse und Konstanz des Diffusionsraumes von Wichtigkeit. Was verstehen wir aber hier unter letzterem? Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

Erstens: die Blasenbildung habe noch nicht begonnen. Die Zunahme des Gasdruckes hat sich dann fortzupflanzen von der Elektrode durch den Elektrolyten bis zu dessen Oberfläche, über der wir ein grosses Reservoir annehmen wollen. Die Diffusionsschicht ist mithin sehr gross.

Zweitens: die Blasenbildung hat begonnen. Jetzt geben die unmittelbar an der Elektrode befindlichen Schichten ihre Gasbeladung an die dort entstehenden Bläschen ab[1]), womit der eigentliche Diffusionsakt beendet ist. Der Raum ist also ausserordentlich viel kleiner geworden.

Hier haben wir eine Unstetigkeit, die mit der Unstetigkeit des Zersetzungspunktes eigentlich nichts zu tun hat. Wir müssen sie zu eliminieren suchen, was dadurch gelingt, dass wir den Diffusionsraum im ersten Falle von vornherein herabdrücken. Dies gelingt durch Verwendung rotierender Elektroden, wie sie beim Studium des Reststromes vielfach mit Vorteil verwendet wurden. Durch bedeutende Rührgeschwindigkeit kann man die Diffusionsschicht bis zur Grössenordnung derjenigen bei Blasenbildung vermindern. Zugleich befreit man sich von einer weitern Unbequemlichkeit. Unterhalb des Zersetzungspunktes wirkt bekanntlich die geringste Erschütterung störend auf die Grösse des Stromes ein. Nun wirken aber die ersten aufsteigenden Gasblasen in derselben Weise störend auf den Diffusionsverlauf. Gerade beim Zersetzungspunkt also zeigt sich dieser Einfluss nachteilig. Durch Verwendung rotierender Elektroden wird er aber unschädlich gemacht.

Es ist nach alledem zu erwarten, dass Stromspannungskurven an rotierenden Elektroden einfacher werden, als an festen. Merriam[2]) fand dies bereits bestätigt, wie vorher Westhaver[3]), der jedoch nur für eine intensive Rührung des Elektrolyten sorgte. Des letztern Ergebnisse nähern sich auch den meinigen.

Bei Benutzung dieses Kunstgriffes zeigt sich nun, dass wir für den Vorgang $2H = H_2$ einen ausserordentlich scharfen Zersetzungspunkt erhalten. Ja noch mehr. Wir können uns von der graphischen

[1]) Die Diffusion von der Stelle, an der sich das Ion entlädt, d. h. von einer Berührungsfläche Elektrolyt—Metall, bis zur Blase, d. h. einer Grenzfläche, Blase—Metall oder Elektrolyt—Blase ist immer eine zeitlich und räumlich endliche Grösse.

[2]) Nernst, bei Merriam, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 65 (1905).

Extrapolation ganz frei machen, indem wir nicht nur die dem Zersetzungspunkt unmittelbar benachbarten Punkte zu dessen Bestimmung herbeiziehen, wie es bisher immer geschehen ist, sondern indem wir die ganze oberhalb des Zersetzungspunktes gelegene Kurve analytisch betrachten, wozu wir mit Hilfe obiger Betrachtungen imstande sind.

Diese einfachen Verhältnisse finden sich für den Sauerstoff an der Anode wieder, nur vermissen wir den scharfen Knick, eine Tatsache, die der Überspannung des $O_2$ an Platin zuzuschreiben ist. Wohl aber können wir aus dem ganzen Verlauf der Kurve auf einen Zersetzungspunkt zurückschliessen, der frei ist von jeder Willkürlichkeit der Extrapolation. Und zugleich zeigt sich, dass die anodische Stromspannungskurve in den Grenzen von 0 bis 2·5 Volt[1]), abgesehen von diesem einen Parameter, keinen Unstetigkeitswert besitzt, wenigstens solange es sich um Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure handelt. Das wäre aber zu deuten, dass in diesem Falle die Ausbeute der Nebenreaktionen verschwände gegenüber der Entwicklung von Sauerstoff.

## I. Teil.

Wenn die oben erörterte Diffusion der massgebende Vorgang ist, so muss es gelingen, den Strom $i$ mittels einer Diffusionsgleichung darzustellen. Die Gaskonzentration an der Elektrode sei $C_E$; die am Ende des Diffusionsraumes, in der Entfernung $\delta$ von der Elektrode, oder bei Gasentwicklung diejenige der vorhandenen Bläschen, gleich der im ganzen Gefäss herrschenden, heisse $C_0$. Alsdann ist:

$$i = \alpha (C_E - C_0), \tag{1}$$

wobei $\alpha$ eine Konstante bedeutet.

Nun soll gleich bemerkt werden, dass aus später ersichtlichen Gründen die Stromspannungskurven am besten mit einer kontinuierlich wachsenden[2]) E. K. aufgenommen wurden. Unter gewissen hier eintreffenden Bedingungen darf man alsdann, wie später gezeigt werden soll, die so ermittelten Werte von $i$ den stationären Werten proportional setzen. Dieser Umstand wirkt also nur auf die Grösse der Konstanten $\alpha$, ohne Gleichung (1) zu verändern.

Die Polarisation $\pi$ ergibt sich aus der Nernstschen Formel als E. K. einer Konzentrationskette zu:

$$\pi = \frac{RT}{\nu} \ln \frac{C_E}{C_0} . \tag{2}$$

[1]) Alle Spannungen in dieser Arbeit sind bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode = 0.

[2]) E. Bose, siehe später.

Aus (1) und (2) ist $C_E$ zu eliminieren.

$$\pi = \frac{RT}{\nu} \ln\left(\frac{i}{\alpha C_0} + 1\right). \tag{3}$$

$\pi$ bezeichnet die Elektrodenspannung, gemessen gegen eine Vergleichselektrode im Elektrolyten selber, vorausgesetzt, dass eine solche realisierbar ist. Sie lässt sich ersetzen durch eine Wasserstoffnormalelektrode und die Differenz beider Werte $P$. Handelt es sich z. B. um $O_2$-Entwicklung, so ist für $P$ der Wert 1·23 der Knallgaskette einzusetzen. Die gegen die Wasserstoffnormalelektrode gemessene Spannung heisse $\varphi$. Dann ist $\pi = \varphi - P$.

So erhalten wir schliesslich mit $\alpha C_0 = i_0$:

$$\varphi - P = \frac{RT}{\nu} \ln\left(\frac{i}{i_0} + 1\right)^{1)}. \tag{4}$$

Diese Gleichung müsste die Stromspannungskurve unter genannten Bedingungen darzustellen gestatten, was jedoch nicht der Fall ist. Vielmehr sind noch zwei Umstände zu berücksichtigen.

1. Wir gingen von der Vorstellung aus, dass die Gasdiffusion von der Elektrode in die daselbst befindlichen Blasen stattfindet; sind jedoch noch keine vorhanden, so wird es eines gewissen Überdruckes zu ihrer Bildung bedürfen. Diese Erscheinung, die Überspannung, ist sehr stark abhängig von der Natur des Gases, der Elektrode und der Art ihrer Oberfläche, wie ja leicht einzusehen. Da aber immer neue Bläschen gebildet werden müssen, so wird dieser Überdruck einen vom Potential unabhängigen, für jede Anordnung konstanten Wert besitzen. Berücksichtigung findet dies Verhalten, wenn wir $P$ als Summe von reversibler Kettenspannung (oben Knallgaskette) und Überspannung betrachten.

2. Russ[2]) leitete einen dem obigen ähnlichen Ausdruck ab:

$$\pi = k \ln i - \text{konst.}$$

oder:

$$\pi = k \ln \frac{i}{i_0},$$

wobei also die 1 vernachlässigt ist), bei deren Anwendung er die eigentümliche Beobachtung macht, dass $k$ dem theoretischen Wert $\frac{RT}{\nu}$ nicht entspricht, vielmehr immer grösser ist.

---

[1]) Die Gleichung ist der des Reststroms äusserlich analog, unterscheidet sich von dieser aber durch ihre Gültigkeit oberhalb des Zersetzungspunktes.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 656 (1903).

Wegen der mutmasslichen Gründe für dieses Verhalten sei auf seine Arbeit hingewiesen. Wir wollen hier, wo es auf die Bedeutung der Grösse $k$ weniger ankommt, sein Resultat übernehmen und allgemein schreiben:

$$\varphi - P = k \lg \left(\frac{i}{i_0} + 1\right) \tag{5}$$

(der nat. Log. ist in das $k$ hineingezogen).

In dieser Gleichung sind $P$, $k$ und $i_0$ die Konstanten, die aus je drei Werten von $\varphi$ und $i$ zu bestimmen sind.

Hieraus geht auch hervor, dass am Zersetzungspunkte tatsächlich ein Knick zu erwarten ist. Denn während der Richtungstangens der Stromspannungskurve unterhalb dieses Punktes 0 sein muss, nimmt er an dieser Stelle den endlichen Wert:

$$\left(\frac{di}{d\pi}\right)_{\pi = 0} = \frac{i_0}{0{\cdot}434\, k} \text{ an.}$$

Nun soll Gleichung 5 geprüft werden.

## Versuchsanordnung und Versuche.

Als der einfachste Fall wurde die kathodische Zersetzung verdünnter Schwefelsäure untersucht. Die Versuchsanordnung bestand in

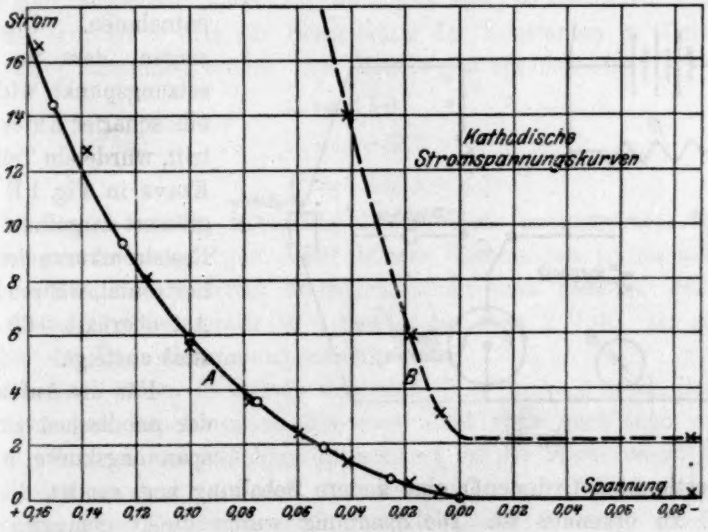



Fig. 1.

der üblichen Kompensationsschaltung gegen eine Wasserstoffnormalelektrode. Die Kathode selber befand sich nicht in einer Wasserstoff-

atmosphäre, sondern in Luft, um noch ein Stück unterhalb des Zersetzungspunktes zu erhalten. So konnte zwar ein geringer Depolarisationsreststrom durch den Luftsauerstoff nicht verhindert werden, der das Bild jedoch nicht wesentlich störte. Fig. 1 A stellt die gefundene Kurve dar (Kreuze).

Tabelle 1 (zu Fig. 1).

| $\varphi$ (Volt) | $i$ ber. | $i$ beob. |
|---|---|---|
| 0·007 | 0·19 | 0·31 [1]) |
| 0·019 | 0·57 | 0·60 |
| 0·042 | 1·51 | 1·40 |
| 0·060 | 2·51 | 2·47 |
| 0·078 | 3·81 | 3·60 |
| 0·100 | 5·93 | 5·62 |
| 0·116 | 8·05 | 8·13 |
| 0·138 | 11·8 | 12·8 |
| 0·156 | 15·9 | 16·6 |
| 0·180 | 23·4 | 22·8 |

Aus den beobachteten Werten wurde berechnet für Gleichung 5:

$$P = 0{\cdot}00$$
$$k = 0{\cdot}156$$
$$i_0 = 1{\cdot}76$$

Die mit diesem Wert berechnete Kurve ist in Fig. 1 A ausgezogen. Daraus, wie aus der Tabelle kann man den Grad der Übereinstimmung entnehmen. Um zu zeigen, dass im Zersetzungspunkt wirklich ein scharfer Knick auftritt, wurde ein Teil der Kurve in Fig. 1 B vergrössert dargestellt. Die Reststromkurve ist fast horizontal, während der Ast oberhalb 0·00 Volt steil ansteigt.

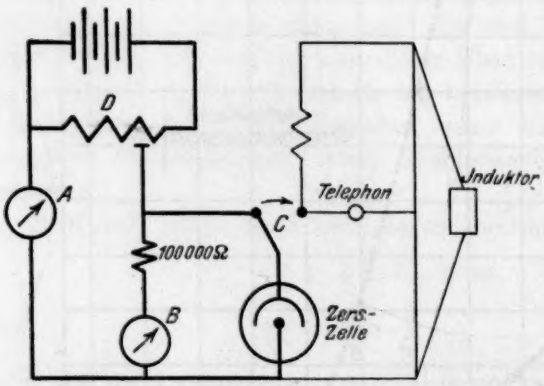



Fig 2.

Für die Aufnahme der anodischen Stromspannungskurve wurde aus bestimmten Gründen[2]) eine andere Schaltung angewendet, die aus Fig. 2 zu erkennen ist. Die Spannung wurde direkt gemessen und mittels Widerstandsmessung der Zelle auf das Glied $iw$ korrigiert.

[1]) Durch Reststrom zu hoch.

[2]) In der Dissertation ausführlicher besprochen.

Die grosse Platinkathode war platiniert und stand in Wasserstoff, die kleine Streifenanode rotierte in Sauerstoff. Beide Elektrodenräume waren durch einen porösen Porzellanzylinder getrennt.

### Versuche.

Es zeigt sich nun bei Aufnahme einer Kurve, dass die Einstellung des Stromes ausserordentlich langsam vor sich geht; man kann ein Sinken noch nach Stunden bemerken. Hieran ändert die Benutzung rotierender Elektroden nicht allzu viel. Man hat sich meistens damit beholfen, den Strom nach einer bestimmten Anzahl Minuten nach Änderung der Spannung zu messen. Hierauf gründete Bose seine bessere Methode der kontinuierlich veränderlichen E. K. Er begründet sie damit, dass in verschiedenen Zeiträumen aufgenommene Kurven sich ähnlich seien. Wir müssen diese Ansicht nach unsern Versuchen dahin abändern, dass wir sagen: für Kurvenzweige, die keine Unstetigkeiten, z. B. Zersetzungspunkte, enthalten, gilt, dass sie unter sonst gleichen Umständen nicht nur ähnlich, sondern proportional verlaufen. Unstetigkeitsstellen sind jedoch immer im stationären Zustande zu prüfen.

Der nun folgende Versuch wurde also mit dem Boseschen Walzenrheostaten angestellt (siehe Fig. 3). Aus den beobachteten Punkten (Kreuze) wurden je drei zur Berechnung der Konstanten in Gleichung 5 (S. 207) zusammengestellt. Als Mittelwerte ergaben sich:

$$i_0 = 11{\cdot}0$$
$$k = 0{\cdot}381$$
$$P = 1{\cdot}571$$

In Fig. 3 ist die mit Hilfe dieser Werte ausgerechnete Stromspannungskurve ausgezogen. Für höhere Spannungen schwanken die Werte etwas, wie ja leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass das Korrektionsglied $iw$ bereits 50% beträgt bei etwa 2 Volt. Im ganzen ist aber die Übereinstimmung unverkennbar.

Dass der Strom in seinem untersten Teile nicht 0 wird, liegt an einer geringen Depolarisation, die eben nicht ganz vermieden werden konnte. Was uns hauptsächlich interessiert, ist der Wert von $P$. Dieser ergibt sich als recht definiert für jeden Versuch. Würde man bei Anwendung des Näherungsverfahrens statt $i_0 = 11{\cdot}0$ setzen: $i_0 = 10{\cdot}0$, so würde $P$ nur auf 1·570 sinken, gegenüber vorher $P = 1{\cdot}571$, während die gefundene Kurve sich weit weniger gut an die berechnete anschmiegen würde.

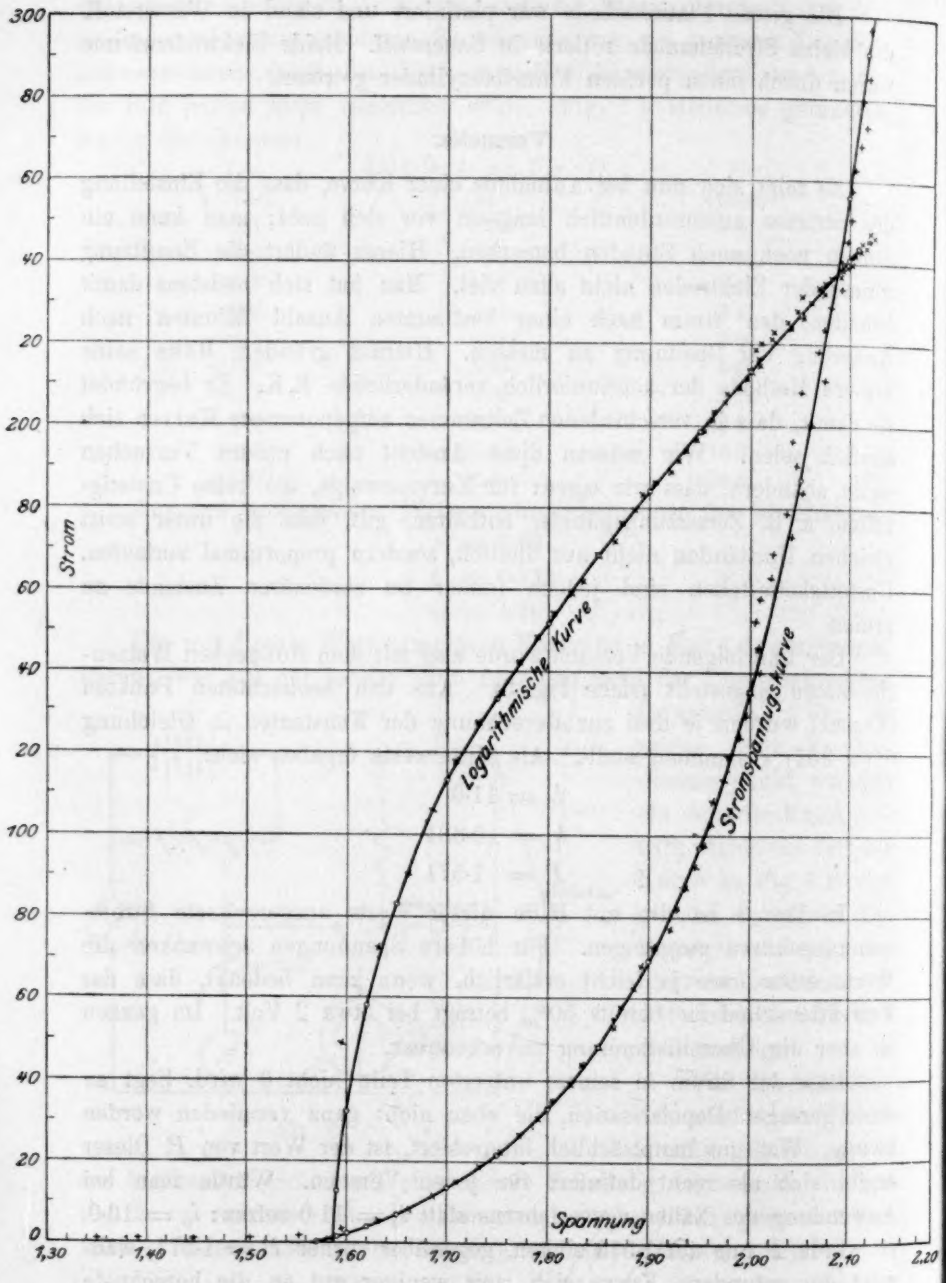

300
80
60
40
20
200
80
60
40
20
100
80
60
40
20
0
Strom
Logarithmische Kurve
Stromspannungskurve
Spannung
1,30
1,40
1,50
1,60
1,70
1,80
1,90
2,00
2,10
2,20

Fig. 3.

Die Spannung 1·57 Volt scheint also in diesem Falle eine hervorragende Bedeutung zu besitzen. Zu beachten ist ferner, dass die beobachtete Kurve tatsächlich schon bei etwa 1·50 Volt aus dem horizontalen Reststromgebiet zu steigen beginnt, also unterhalb 1·57 Volt. Ferner war der auf analoge Weise bei andern Versuchen ermittelte Wert keineswegs immer derselbe, sondern schien besonders von der Art der Elektrode abzuhängen; bei unplatinierten schien er höher zu liegen, bei platinierten tiefer, immer aber zwischen 1·50 und 1·63 Volt.

Aus diesen Versuchen scheint nun folgende Auffassung des Vorganges hervorzugehen:

Der bei 1·23 Volt zu erwartende Beginn eines Stromes tritt nicht ein, weil Molekularkräfte das Zustandekommen einer mit Bläschenbildung verbundenen Diffusion verhindern. Bei höhern Spannungen, hier etwa 1·50 Volt, gelingt es dem Gase, an besonders prädestinierten Stellen[1]) der Elektrode zu entweichen und einen dauernden Strom zu unterhalten; aber erst bei noch höherer Spannung (etwa 1·57) ist dieser Vorgang über die ganze Elektrode erstreckt. Von da an folgt die Stromspannungskurve unserer Gleichung; wir können also 1·57 den scheinbaren reversibeln Zersetzungspunkt nennen.

Was uns aber das Wichtigste ist: 1·57 Volt ist der einzige definierte Wert der ganzen Kurve. Weder bei 1·67, noch bei 1·95 konnte eine Diskontinuität wahrgenommen werden[2]). Die beobachteten Punkte schmiegen sich an diesen Stellen gleich gut an die berechnete Kurve.

Es soll noch auf die von Westhaver[2]) empfohlene und vielfach benutzte Methode eingegangen werden, an Stelle der Stromstärke selber ihren Logarithmus aufzutragen. Die Eigenschaften dieser Funktion sind daselbst besprochen. Es ist jedoch das Glied 1 neben $\frac{i}{i_0}$ in Gleichung 5 (S. 207) vernachlässigt. Nun besitzt in unserm Falle $i_0$ den Wert 11·0, welchen $i$ erst bei 1·684 Volt erreicht.

Bei dieser Spannung würde die Vernachlässigung der 1 neben $\frac{i}{i_0}$ einen Fehler von 50%, bei einer Spannung von 1·97 Volt einen solchen von 5% ausmachen. Durch Auftragen der Logarithmen begeht man nun aber einen solchen Fehler. Zum bessern Verständnis wurde in Fig. 3 die logarithmische Stromkurve eingetragen. Sie nähert sich

[1]) Siehe auch Cöhn und Osaka, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 86 (1903).

[2]) Ebensowenig wie von Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 65 (1905).

erst bei hohen Strömen der geraden Linie. Bei niedrigen Spannungen ist sie gänzlich undefiniert, da ja einem Sinken des Numerus von 1 auf 0 ein solches des Logarithmus von 0 auf $-\infty$ entspricht.

Die Konstatierung Westhavers, dass sich durch Benutzung der logarithmischen Kurve bei 1·45 Volt eine Unstetigkeit zeigte, ist wohl aus diesem Grunde nicht aufrecht zu erhalten; wahrscheinlich liegt dieser Beobachtung die soeben besprochene Eigenschaft der Funktion zugrunde im Vereine mit der Existenz eines geringen Depolarisationsstromes, wie auch meine Figur 3 etwas Ähnliches zeigen würde, wenn ich den Logarithmus des Reststromes auftrüge.

Wohl aber bietet die logarithmische Kurve Vorteile bei hohen Spannungen. Sie stellt eine nach unten konkave Linie dar; finden wir sie jedoch an einer Stelle konvex, so ist ein von den Voraussetzungen abweichendes Verhalten konstatiert. Dies ist nun bei etwa 2·20 Volt tatsächlich der Fall, freilich nur, wenn wir konzentrierte und mit Kaliumbisulfat gesättigte Schwefelsäure elektrolysieren. Dies ist dargestellt in Fig. 4.

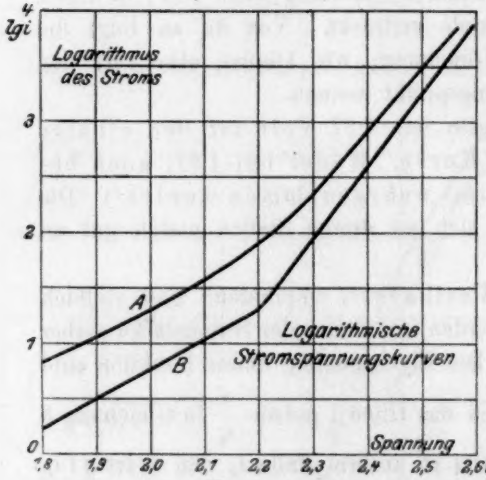



Fig. 4.

Hier besitzt die nichtstationäre Kurve $A$ eine deutliche, nach oben konkave Krümmung, was bei verdünnter Säure niemals beobachtet werden konnte. Es war darum nötig, diese Stelle auch stationär zu untersuchen, dabei ergab sich nun ein recht scharfer Knick bei 2·20 Volt. Man konnte durch allmählichen Salzzusatz diese Unstetigkeit immer deutlicher hervortreten lassen. Wir scheinen also hier einen wirklichen Zersetzungspunkt vor uns zu haben, und da in diesen Lösungen $HSO_4'$-Ionen überwiegen, ist der Schluss wohl berechtigt, dass wir hier die Reaktion:

$$2HSO_4' = H_2S_2O_8 + 2\Theta$$

anzunehmen haben. Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass wir hier den bereits von Le Blanc und Glaser, von ihnen etwas höher angegebenen Zersetzungspunkt antreffen, zumal ja der Wert 2·20 Volt keine absolute Konstante bezeichnet, insofern er noch von der Ionenkonzen-

tration abhängt, genau so wie der Zersetzungspunkt des Chlors bei der Elektrolyse der Salzsäure. Die Verhältnisse bei der Bildung der Überschwefelsäure sind jedoch zurzeit nicht so bekannt, dass eine Betrachtung, wie sie beim Chlor angestellt wurde, über den Zusammenhang von Zersetzungspunkt und Ionenkonzentration hier am Platze wäre.

Nachdem wir nun zu dem Resultat gekommen sind, dass sich bei der Zersetzung verdünnter Schwefelsäure ein wirklicher Zersetzungspunkt zwischen 1·50 Volt und 1·63 Volt befindet, der stark von der Eigenschaft der Elektrode abhängt, dagegen ein irgendwie definierter Punkt weder bei 1·67, noch 1·95 Volt zu erkennen ist, wohl aber für konzentrierte Schwefelsäure, die mit Kaliumbisulfat versetzt ist, eine Unstetigkeit bei 2·2 Volt sich nachweisen lässt, bleibt uns noch die Aufgabe, den von einigen Autoren gefundenen Wert 1·08 einer Prüfung zu unterziehen. Dies soll im zweiten Abschnitt geschehen.

## II. Teil.

Um den unterhalb 1·23 gelegenen Teil der anodischen Stromspannungskurve realisieren zu können, darf das System nicht bereits mit Sauerstoff gesättigt sein. Entfernen wir diesen durch Evakuieren oder Durchleiten eines indifferenten Gases vollkommen, so ergibt sich, wieder im Gegensatz zur Metallabscheidung, für die Sauerstoffabscheidung eine Schwierigkeit. Während nämlich bei ersterer nur ein verhältnismässig kurzer „Ladestrom" auftritt, kurz infolge der ausserordentlich geringen Diffusionsgeschwindigkeit zweier Metalle ineinander, beginnt bei Sauerstoff nach Anlegung einer geringen Spannung eine Diffusion des Gases in das ganze System hinein bis zum Gleichgewichte, schnell genug, um einen messbaren Strom zu unterhalten, und so langsam, um ein Abwarten des statischen Zustandes praktisch unmöglich zu machen, falls man nur einigermassen grosse Zersetzungszellen anwendet[1]). Eine befriedigende Realisierung der Stromspannungskurve erscheint damit praktisch undurchführbar. Trotzdem fehlt es nicht an Versuchen dieser Art, bei denen wohl immer die Voraussetzung gemacht wurde, dass der Ladungsstrom zu vernachlässigen sei. In diesem Falle ist auch die Gasart über dem Elektrolyten ziemlich belanglos, wenn man den Sauerstoff vorher aus diesem etwa durch Kochen herausgetrieben hatte. Begnügte man sich damit, den Ladestrom nur klein, nicht gleich Null zu erhalten, und führte man den Versuch schnell aus, ehe eine Gasdiffusion von aussen nach innen merklich geworden war, so konnte man wohl eine angenäherte Darstellung der Stromspannungskurve erhalten.

[1]) Vielleicht wäre mit einer sehr kleinen Zelle der Versuch durchführbar.

Traf man bei solchen Versuchen die Anordnung, dass man nach gleichen Zeiten um gleichviel die Spannung steigerte, so war man trotz erwähnter Mängel berechtigt, eine kontinuierliche Kurve zu erwarten. Bei solchen Gelegenheiten nahmen nun verschiedene Autoren[1]) eine deutliche Unstetigkeit bei einer Spannung von 1·08 Volt (gegen die Wasserstoffnormalelektrode) wahr, für welche Erscheinung die verschiedenartigsten Erklärungen gegeben wurden. Im wesentlichen stehen sich zwei Ansichten gegenüber: Unstetigkeit des Ladestromes und eine solche der Ionenabscheidung. Während letztere einen wahren Zersetzungspunkt darstellt, ist diese Bezeichnung für erstere unzutreffend. Die Ursache für diese kann eine physikalische oder eine chemische sein; physikalisch durch Bildung fester Lösung des Gases im Metall usw., chemisch durch Reaktion zwischen Gas und Metall. Betrachten wir in unserm Falle einmal eine mögliche Oxydation des Platins. Diese wird erst über einer gewissen Spannung, entsprechend der Dissociationsspannung des Oxydes, eintreten können. Während an dieser Stelle nun der durch Gasdiffusion in den Elektrolyten bedingte Ladestrom durchaus stetig verläuft, wird ein weiterer Teil des entladenen Gases verbraucht zur Bildung des Oxydes und verursacht so ein Steigen des Ladestromes. Hier ist ein Moment der Unstetigkeit zu suchen. Dieses Oxyd unterliegt nun aber ebenso wenig oder in gleich geringem Masse wie ein Metall einer Diffusion; und aus dem gleichen Grunde nimmt auch sein Ladestrom schnell ab. Ein solcher Punkt ist nicht als Zersetzungspunkt zu bezeichnen, als dessen Charakteristikum seine Existenz, unabhängig vom stationären oder nichtstationären Zustande zu betrachten ist. Das lässt sich aber prüfen, und aus meinen Versuchen geht hervor, dass der bei 1·08 beobachtete Knick die zuerst beschriebenen Eigenschaften besitzt, d. h. dass er nur im nichtstationären Zustande vorhanden ist, im stationären aber verschwindet. Damit glaube ich, nachgewiesen zu haben, dass die bei 1·08 liegende Unstetigkeit keinen wahren Zersetzungspunkt darstellt.

### Versuchsanordnung.

Da bei diesen Versuchen unterhalb 1·23 Volt nur geringe Ströme fliessen, bilden Stromlinien kein störendes Element; es konnte also die gewöhnliche Kompensationsschaltung Anwendung finden. Die Strommessung geschah durch ein d'Arsonval *A* (Fig. 5) von Kaiser und

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. **11**, 741 und 755; Richards und Lonnes, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 157 (1896); Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 299 (1891) und **12**, 333 (1893).

Schmidt mit etwa $5{\cdot}35 \cdot 10^{-7}$ Empfindlichkeit, die sich als ausreichend erwies; sie konnte durch mehrere Nebenschlüsse auf den 10., 100., 1000. und 10000. Teil herabgedrückt werden. Durch einen gekoppelten Vorschaltwiderstand wurde erreicht, dass der Gesamtwiderstand des Hauptstromkreises sich bei einer Veränderung der Empfindlichkeit nicht veränderte. Dies war für spätere Versuche mit kontinuierlich steigender E. K. von Wichtigkeit. Die Spannung wurde durch Kompensation gegen eine $H_2$-Elektrode gemessen, und zwar direkt durch ein Voltameter $B$ (Präzisionsvoltameter von Siemens & Halske).

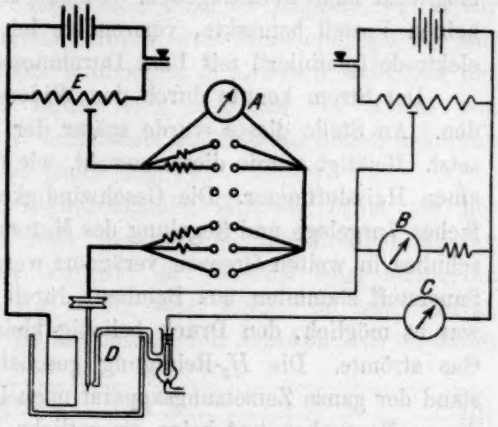


Fig. 5.

Als Nullinstrument $C$ diente zuerst ein recht empfindliches Galvanometer; später wurde es durch ein Kapillarelektrometer ersetzt, das wegen seiner schnellen Einstellbarkeit bei den spätern Versuchen vorteilhafter war. Selbst bei höhern Spannungen gestattete es eine Genauigkeit von 0·002 Volt, die bei derartigen Versuchen völlig ausreicht.

Die Zersetzungszelle bestand gewöhnlich aus einem Becherglas von etwa 110 ccm; es wurde deshalb nicht grösser gewählt, damit die bei spätern Versuchen nötige Sättigung mit Gasen nicht allzu sehr verzögert wurde. Die Ströme waren in diesem Gebiet ja so klein, dass eine Änderung der Konzentration nicht zu erwarten war. Das Glas war durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den die Zuführung zur Kathode, die Vergleichselektrode, die Gasspülung, ein Flüssigkeitsverschluss und die rotierende Anode gasdicht hindurchgingen. Letztere lief in einer durch Öl gut gedichteten Muffe. Um zu vermeiden, dass hiervon etwas in den Elektrolyten flösse, war die Achse unterhalb der Muffe mit einem Streifen Fliesspapier umwickelt. Die ganze Aufstellung war so getroffen, dass man das Glas abnehmen konnte, ohne den Apparat auseinander zu nehmen; so war auch eine Reinigung einfach. Die Verbindung mit der Vergleichselektrode wurde dabei durch einen Heber hergestellt. Der Elektrolyt wurde häufig erneuert; er fand auch in der Vergleichswasserstoffelektrode Verwendung, um jede Diffusion zu

vermeiden. Als Kathode diente wieder das grosse Platinblech (81·3 qcm platiniert), das vom Elektrolyten nicht vollständig bedeckt wurde. Die Anode wurde in verschiedenen Formen benutzt, Ringelektrode, konzentrische Spitzenelektrode, Streifenelektrode, doch wurden solche bevorzugt, welche es erlaubten, mit der Kapillare der Vergleichselektrode möglichst nahe heranzugehen. Da ich an äusserst kleinen Elektroden keinen Vorteil bemerkte, verwendete ich besonders die grössere Ringelektrode (platiniert) mit 1 cm Durchmesser und 2 mm Ringbreite.

Der Strom konnte durch den Widerstand $E$ beliebig variiert werden. An Stelle dieses wurde später der Bosesche Walzenrheostat gesetzt. Betätigt wurde dieser sowohl, wie die rotierende Elektrode durch einen Heissluftmotor. Die Geschwindigkeiten konnten durch ein zweifaches Vorgelege und Regelung des Motors mittels Belastung des Hemmschuhes in weiten Grenzen verändert werden. Der Wasserstoff und der Sauerstoff stammten aus Bomben; durch Umfüllung in ein Gasometer war es möglich, den Druck beliebig klein zu machen, unter dem das Gas strömte. Die $H_2$-Reinigung geschah durch Pyrogallol. Endlich stand der ganze Zersetzungsapparat noch in einem Temperaturbade. Bei diesen Versuchen trat keine wesentliche Erwärmung ein.

### Versuche.

Es sollten zuerst oben genannte Versuche wiederholt werden. Der Trog wurde mit Luft gespült; alsdann besassen beide Elektroden meistens ein Potential von 0·95 Volt gegen Wasserstoff. Wurde nun die E. K. mittels des Walzenrheostaten kontinuierlich gesteigert, so zeigte sich bei 1·08 deutlich eine Unstetigkeit, die um so sichtbarer wurde, je schneller die E.K. stieg. Das Bosesche Ergebnis wurde also bestätigt gefunden. Danach wurde der Versuch so ausgeführt, dass die E. K. nur alle 5 Minuten um etwa gleichviel erhöht wurde, während Ablesungen nach je 1, 2, 3, 4 und 5 Minuten gemacht wurden. Das Ergebnis ist in Fig. 6 dargestellt.

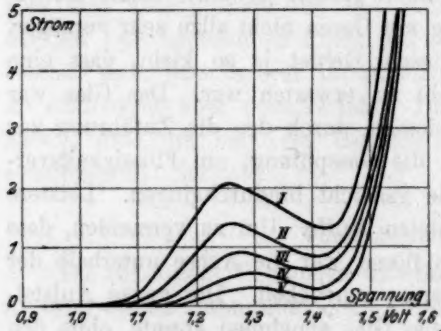



Fig. 6.

Der Anstieg bei 1·08 Volt ist bei der nach je einer Minute erhaltenen Kurve I sehr steil, verschwindet aber mehr und mehr bei Annäherung an den stationären Zustand. Schon nach diesem Befunde

sind wir wohl berechtigt, den 1·08-Knick als Unstetigkeit des Ladestromes ansprechen zu dürfen, wir wollen jedoch noch andere Eigenschaften dieses Potentials betrachten.

Da, wie gezeigt wurde, bei der soeben benutzten Methode ein stationärer Zustand nicht zu erreichen ist, so wollen wir nun versuchen, den langsamen Vorgang der Sauerstoffsättigung zu umgehen, indem wir nämlich den gebildeten Sauerstoff durch eine Wasserstoffspülung mit konstantem Druck immer wieder reduzieren, d. h. durch Aufnahme der Depolarisationskurve. Solche finden sich z. B. in der Arbeit von F. Weigert[1]). Die von mir erhaltenen stationären Reststromkurven sind ihnen völlig entsprechend (siehe Fig. 7).

Nach dem horizontalen Reststromgebiet fällt der Strom vor der eigentlichen Zersetzung erst stark herunter — die Erscheinung der Passivität —, und zwar gibt Weigert als Potential beim Fallbeginn 1·2 Volt an, während nach Fig. 9 der Wert kleiner zu sein scheint, etwa 1·1 Volt bis 1·05 Volt. Es hat danach den Anschein, als ob dieser Erscheinung dieselbe Ursache zugrunde liegt, wie dem vermeintlichen Zersetzungspunkt 1·08 Volt. Ich war zuerst geneigt, die Inaktivität des Platins einer schützenden Gasbeladung zuzuschreiben, ähnlich wie es Fredenhagen[2]) getan hat; wenn auch diese Erscheinung sich dadurch erklären liesse, so wäre eine Unstetigkeit in der Stromspannungskurve, wie sie beim ersten Versuche (Fig. 7) auftrat, wohl kaum verständlich. Dagegen scheint die Bildung einer Oxydschicht, wie sie oben skizziert wurde, einigermassen plausibel. Es sind noch andere Möglichkeiten der Erklärung vorhanden, so eine Passivität durch feste Lösung oder durch Kapillarkräfte. Für uns ist nur der Umstand wichtig, dass der „Zersetzungspunkt bei 1·08" eine Begleiterscheinung der Passivität ist.

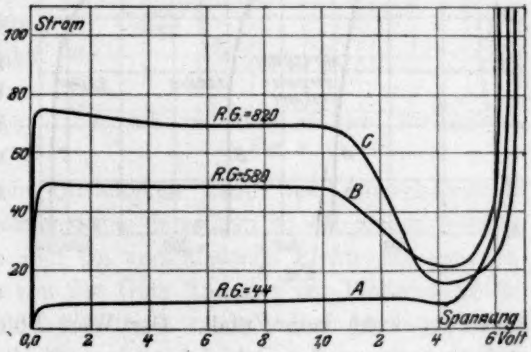


Fig. 7.

Behält man die Oxydtheorie bei, so lässt sich auch leicht das Verhalten einer polarisierten und dann sich selbst überlassenen Anode ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 513 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1 (1903).

stehen. Solche Versuche sind von Westhaver[1]) ausgeführt, neuerdings auch von Lorenz[2]) (mir erst nach Abschluss der Arbeit bekannt). Ich änderte die Bedingungen dahin ab, dass ich die Depolarisation durch Wasserstoffspülung beschleunigte. Es wurde also eine Zelle längere Zeit polarisiert, alsdann der Kreis geöffnet und die Spannung der Anode gegen Wasserstoff mittels Kompensation durch ein Kapillarelektrometer als Funktion der Zeit bestimmt. An einer glatten Elektrode ergaben sich die Kurven (Fig. 8).

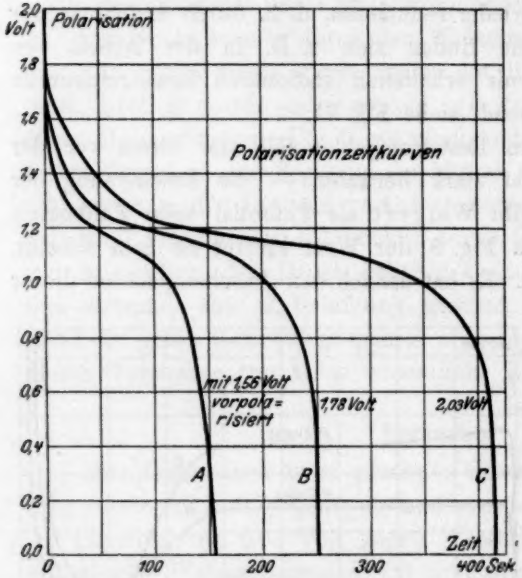


Fig. 8.

Sämtliche Kurven nähern sich in ihrem ersten Teile asymptotisch einem bestimmten Potentiale 1·08 bis 1·10; sobald sie es praktisch erreicht haben, beginnt der Depolarisator stark zu wirken, und die Spannung sinkt schnell auf Null. Westhaver hatte gefunden, dass ohne Wasserstoffdepolarisation die Spannung bis auf 1·06 Volt sank, wo sie lange konstant blieb. Die Übereinstimmung dieser Werte mit dem Knick der nichtstationären Stromspannungskurve ist wohl kein Zufall. Der Wert 1·08 ist der Wert der Knallgaskette, wie er von vielen Autoren angegeben wurde; dass er jedoch nicht eigentlich der Kette $O_2 \mid H_2$ zuzuschreiben ist, geht schon daraus hervor, dass von Bose[3]) beobachtet war, dass die E. K. nach mehrern Monaten Wartens auf 1·15 gestiegen war, und somit der zu niedrige Wert erklärbar wird durch die äusserst langsame Sättigung des Platins mit Sauerstoff.

(Die langsame Sättigung und also die äusserst kleine Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes im Platin ging auch daraus hervor, dass die Dicke der Elektrode völlig einflusslos war[4]) auf die Form

[1]) Loc. cit. [2]) Z. f. Elektroch. **14**, 781 (1908) und **15**, 157, 206, 293 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 1 (1901).
[4]) Nernst und Weershoven weisen schon die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in Platin nach.

obiger Kurve; es wurden solche verwendet aus 0·04 mm starkem Platinblech und solche aus durchscheinendem Platinbelag, der aus Glanzplatinlösung hergestellt war.)

Nach diesem Befunde ist es wohl nur schwer möglich, die Erscheinungen anders zu erklären, als durch elektromotorische Wirksamkeit einer Platin-Sauerstoffverbindung; in folgendem soll nun gezeigt werden, dass wir sogar deren mehrere annehmen müssen. Während obiges Bild (Fig. 10) an einer glatten Platinelektrode erhalten, zeigte sich an einer nach dem Ostwald-Lutherschen Rezept platinierten etwas Neues (Fig. 9). Während die erste Krümmung wie früher verläuft, findet sich bei 1·08 kein ausgesprochener Wendepunkt mehr, vielmehr tritt ein fast geradliniger, langsamer Abfall ein, der bei 0·8 und 0·7 plötzlich steiler wird. Die Unstetigkeit kann hier nur chemischer Natur sein, da Diffusionskurven keine derartigen Knicke zeigen würden.

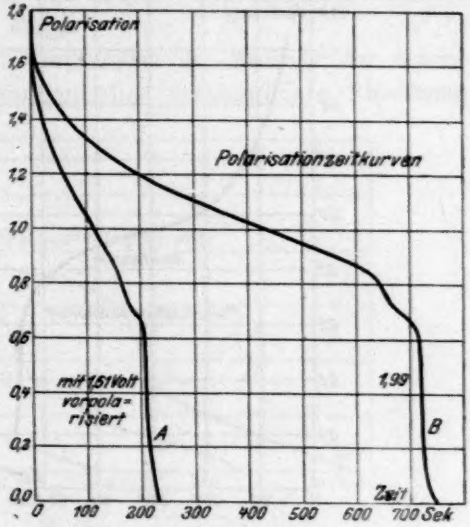


Fig. 9.

Dieses Bild war nun aber bei verschiedenen Elektroden verschieden, es schien wesentlich von der Güte und Art der Platinierung abzuhängen; bei jeder einzelnen Elektrode war es jedoch gut reproduzierbar. War der eigentümliche Verlauf bei 0·7 bis 0·8 Folge einer weitern Platin-Sauerstoffverbindung, so musste sich bei Benutzung derselben Elektrode auch in der nichtstationären Stromspannungskurve bei der gleichen Spannung eine Unstetigkeit zeigen. Letztere wurde wieder als Reststromkurve (Wasserstoff als Depolarisator) aufgenommen. Es musste sich oberhalb 0·76 der von einer Oxydbildung und somit einem Sauerstoffverbrauch herrührende Strom über den Depolarisationsstrom lagern. In Fig. 10 sind zwei solche Versuche nebeneinander gestellt.

Kurve *A* zeigt bei 0·76 Volt einen deutlichen Wendepunkt; an derselben Stelle ist auch ein Knick der Kurve *B* aus Figur und Tabelle ganz deutlich wahrnehmbar. Wir dürfen danach wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit 0·76 als die Dissociationsspannung irgend eines Platinoxydes oder -hydroxydes ansprechen. Rückwärtsschliessend können wir

aber auch sagen: ebensowenig, wie wir 0·76 als Zersetzungspunkt ansprechen dürfen, ist es auch richtig, 1·08 Volt als einen solchen zu bezeichnen, da sich beide Erscheinungen nicht wesentlich unterscheiden, es sei denn, dass das Oxyd bei 1·08 Volt die Reduktion durch Wasser-

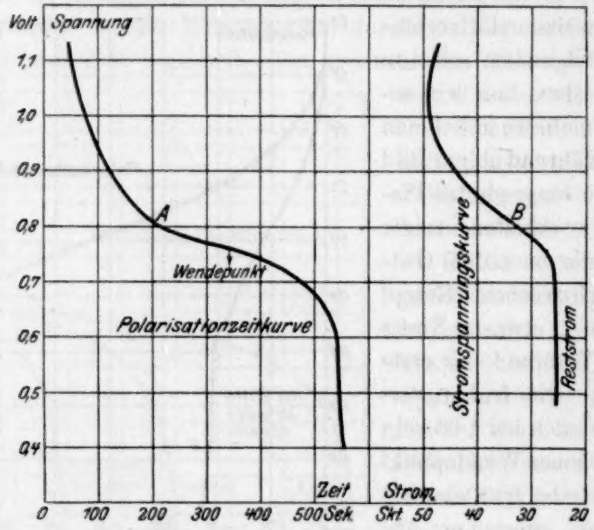



Fig. 10.

stoff behindert, während das Oxyd bei 0·76 dies nicht vermag, wie sich aus der stationären Kurve zeigt. In Fig. 11 sind darum die nichtstationäre Kurve *A* und stationäre Kurve *B* dargestellt.

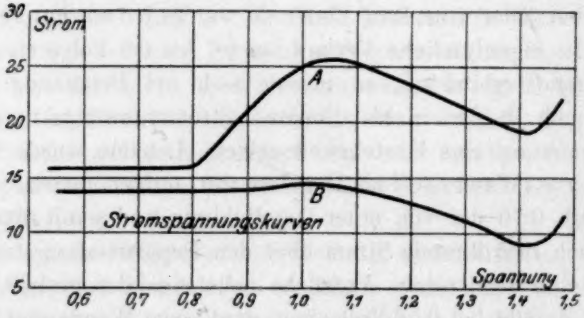



Fig. 11.

Die stationäre Kurve *B* wird durch die Bildung eines Oxydes bei 0·76 absolut nicht beeinflusst; wohl der Grund, dass dieser Wert bisher nicht beobachtet war. Anderseits erkennt man deutlich aus der Tabelle

den Fall bei 1·08 Volt. Wollen wir also die Oxydtheorie beibehalten, so müssen wir schliessen, dass das Oxyd (oder Hydroxyd) bei 0·76 keine Passivitätserscheinung hervorzurufen vermag, während dies bei demjenigen von 1·08 Volt Dissociationsspannung der Fall ist. Weshalb sich aber an platiniertem Platin eine andere Oxydationsstufe ausbildet als an glattem, ist eine offene Frage.

Um noch zu zeigen, wie empfindlich die Methode der Stromspannungskurven mittels des kontinuierlich veränderlichen Rheostaten

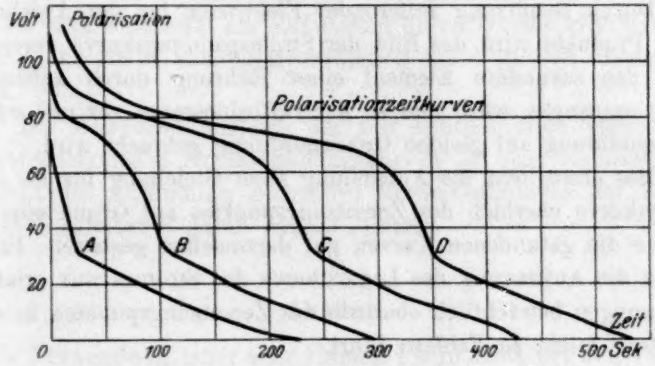



Fig. 12.

ist, soll noch eine Beobachtung kurz besprochen werden, die sich nachträglich als von einer Verunreinigung des Platins herrührend kennzeichnete. Es war bei Aufnahme von Polarisationskurven beobachtet worden, dass der letzte Ast an glatten Elektroden steil fiel, an platinierten jedoch bei 0·31 Volt nochmals scharf umbog, wie Fig. 12 zeigt. Es war die Frage, ob sich diese Unstetigkeit in der Stromspannungskurve wiederfinden liess.

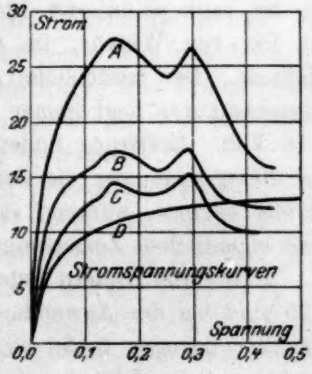



Fig. 13.

Es wurden (in Fig. 13) die nichtstationären Kurven *A*, *B* und *C* aufgenommen, sowie die nichtstationäre *D*. Letztere zeigte keine Besonderheit, verlief vielmehr genau nach der gewöhnlichen Reststromgleichung. Erstere dagegen zeigten bei 0·30 Volt einen sehr charakteristischen kurzen An- und Abstieg. Sie waren bis in Einzelheiten reproduzierbar. Schon die Kleinheit des Potentials 0·30 bis 0·31 Volt machte es unwahrscheinlich, auf ein weiteres Platinoxyd zu schliessen.

Dann aber deutete auch der Verlauf der Stromspannungskurve durch seine eigenartige Sprunghaftigkeit auf eine Verunreinigung des Platins[1]) oder der Lösung. Ein Vergleich mit dem Potential des Kupfers, 0·329 Volt, liess eine Beimengung dieses Metalles im Platin als wahrscheinlich zu. Bei einer Flammenprobe zeigte sich auch deutlich eine Grünfärbung. Es war somit nicht zweifelhaft, dass eine solche Verunreinigung vorlag.

## Zusammenfassung.

1. Durch Benutzung rotierender Elektroden bei der Abscheidung löslicher Produkte wird das Bild der Stromspannungskurve vereinfacht, insofern das sekundäre Element einer Rührung durch aufsteigende Bläschen umgangen wird, und so der Diffusionsraum vor und während der Blasenbildung auf gleiche Grössenordnung gebracht wird.

2. Dies ermöglicht die Aufstellung einer Gleichung für die Stromspannungskurve oberhalb des Zersetzungspunktes auf Grund einer Diffusion, die die gefundenen Kurven gut darzustellen gestattet. Es zeigt sich, dass die Auftragung des Logarithmus des Stromes nur erlaubt ist für Spannungen beträchtlich oberhalb des Zersetzungspunktes, in dessen Nähe jedoch leicht zu Fehlern führt.

3. Aus der Interpretation dieser Gleichung ist zu folgern, dass bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ein Zersetzungspunkt bei 1·50 bis 1·63 Volt gegen Wasserstoff liegt, der von der Oberfläche der verwandten Platinelektrode abhängt, insofern er bei glatter höher liegt als bei rauh platinierter Elektrode. Die Bestimmung dieses Punktes ist frei von Willkür, im Gegensatz zur graphisch extrapolierenden Methode. Der tatsächliche Anstieg der Stromspannungskurve aus der Reststromkurve liegt immer etwas tiefer, bei gut platinierten etwa bei 1·46 Volt. Erklärung findet dies Verhalten durch die Annahme, dass bei dieser Spannung die Zerstezung an einigen prädestinierten Stellen bereits beginnt, während sie sich über die ganze Oberfläche erst bei dem eigentlichen Zersetzungspunkt erstreckt.

4. Die von frühern Autoren gefundenen Unstetigkeiten bei 1·47 und 1·95 sind bei der Anwendung der beschriebenen Methode nicht nachweisbar; dagegen findet sich für konzentrierte und mit Alkalibisulfat versetzte Schwefelsäure eine Unstetigkeit bei etwa 2·20 Volt, die mit dem von Glaser etwas höher angegebenen Werte der Reaktion $2\,HSO_4' = H_2S_2O_8 + 2\,\Theta$ wahrscheinlich identisch ist. Dies steht im Einklang mit der Ansicht, dass die Bildung der Überschwefelsäure an

[1]) Von Roessler, Berlin, bezogen.

der Anode primär, die des Wasserstoffsuperoxydes sekundär aus Überschwefelsäure erfolgt.

5. Der vermeintliche Zersetzungspunkt der Schwefelsäure bei 1·08 Volt charakterisiert sich als Eigenschaft der nichtstationären Kurve, d. h. als Unstetigkeit der Polarisationskapazität und als verwandt mit der Passivität des Platins.

6. An platiniertem Platin existiert ausserdem eine dieser Erscheinung analoge bei 0·76 Volt, die sich sowohl in der Polarisationszeitkurve, wie in der nichtstationären Stromspannungskurve zeigt. Dies Verhalten lässt sich wohl am einfachsten durch Oxyde oder Hydroxyde erklären. Die Platin-Sauerstoffverbindung bei 0·76 Volt erzeugt keine Passität.

7. Die Bosesche Methode der mit kontinuierlich veränderlicher E. K. aufgenommenen Stromspannungskurven ist sehr empfindlich und ermöglicht die Auffindung geringerer Verunreinigungen der Elektrode oder des Elektrolyten durch andere Metalle.

## Anhang.

Die Verwendung einer sehr kleinen Platinanode bei den Versuchen Fig. 3 erinnert an die Einrichtung einer Schlömilchzelle; es war zu vermuten, dass die getroffene Anordnung auch deren Eigenschaft besass. Bekanntlich beeinflussen elektrische Wellen, die auf die Zelle treffen, den in ihr fliessenden Strom, indem sie die Überspannung am Platin abzuschwächen scheinen. Ist diese Erklärung richtig, so musste eine unter dem Einfluss starker elektrischer Wellen aufgenommene und auf angegebene Weise interpretierte Kurve eine Erniedrigung des Wertes für $P$ ergeben. Derartige Versuche wurden von mir kürzlich ausgeführt, wobei sich diese Folgerung bestätigte.

Zur Erzeugung der Wellen wurde ein grosses Induktorium mit Wehneltunterbrecher und eine Funkenstrecke verwendet, die etwa 2 m von einer Metallplatte entfernt war; letztere diente als Antenne und stand mit der Anode in Verbindung. Diese bestand aus einem in eine Glasröhre exzentrisch eingeschlossenen, äusserst dünnen Platindraht, der nachher wieder abgeschliffen war. Der Schlömilcheffekt war beim Rotieren der Elektrode sehr bedeutend und gut reproduzierbar, was ohne Rotieren nicht der Fall war. Die Aufnahme der Stromspannungskurven erfolgte wie früher, während das Induktorium dauernd in Tätigkeit war.

Die Form der so erhaltenen Kurven unterschied sich nicht wesent-

lich von der in Fig. 3. Die Berechnung dreier Kurven ergab folgende Werte:

$$P = 1{\cdot}28, \quad P = 1{\cdot}27, \quad P = 1{\cdot}24.$$

Da $P$ aber die Summe von reversibler Spannung der Knallgaskette, 1·23 Volt, und von Überspannung darstellt, so folgt aus diesen Werten, dass die Überspannung, die früher 0·27 bis 0·40 Volt betrug, auf einen verschwindenden Betrag gesunken ist. Das Resultat dieses Versuches lässt sich etwa so aussprechen:

Eine sehr kleine Platinanode arbeitet bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, wenn sie starken elektrischen Wellen ausgesetzt wird, reversibel in bezug auf Sauerstoff.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Nernst, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für sein Interesse und seine vielfachen Anregungen bestens zu danken.

Magdeburg, im Januar 1910.

# Die Schmelzwärme der Essigsäure, des Benzols und des Nitrobenzols.

Von

**Julius Meyer.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 10.)

Die Wärmemenge, welche bei dem Übergang einer kristallisierten Substanz in den flüssigen Zustand als sogenannte Schmelzwärme verbraucht wird, gehört zu denjenigen thermischen Grössen, deren genaue Kenntnis vielfach nicht der grossen Bedeutung und Anwendung dieser Grösse in der Thermodynamik entspricht. In Verbindung mit gewissen thermodynamischen Gleichungen lehrt uns die Schmelzwärme den physikalischen Charakter dieser Substanz näher kennen und verschafft uns einen Einblick in die Abhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften voneinander. So tritt die Schmelzwärme z. B. in der viel benutzten Formel von Clausius-Clapeyron auf, welche die Abhängigkeit der Schmelztemperatur des Stoffes von dem darauf lastenden Drucke in einfacher Weise aus der Schmelzwärme, der Schmelztemperatur und aus der beim Verflüssigen erfolgenden Volumenänderung zu berechnen erlaubt. Der Hauptwert dieser Gleichung liegt indessen nur in ihrer theoretischen Bedeutung, indem ihre genauere Bestätigung durch den Versuch die Richtigkeit des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes sicher stellte. Von sehr grosser praktischer Bedeutung ist aber die Gleichung van 't Hoffs, welche uns die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des erstarrenden Stoffes durch andere darin aufgelöste Komponenten aus der Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur berechnen lässt. Und erst nach Kenntnis dieser molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ein so verbreitetes und leicht zu handhabendes Hilfsmittel in der organischen und anorganischen Chemie geworden, dass sie bei eingehendern Untersuchungen nicht mehr zu entbehren

Anmerkung: Diese Abhandlung wurde in gekürzter Form in der Otto-Wallach-Festschrift, S. 540, Gött. 1909, veröffentlicht. Sie ist hier ausführlich wiedergegeben und durch Zusätze erweitert.

sind. Die Bedeutung der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur für die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge ist aber noch gestiegen, seitdem es W. Nernst[1]) mit Hilfe seines Wärmetheorems gelungen ist, die bei einer Reaktion zu gewinnende maximale Arbeit nur aus thermischen Daten zu berechnen. Wie ich an anderer Stelle[2]) gezeigt habe, gelingt auf Grund einer sehr einfachen Formel die Berechnung der maximalen Arbeit, welche sich bei der Umwandlung in kondensierten Systemen unter gewissen Voraussetzungen gewinnen lässt, allein aus der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur.

Diese kurzen Hinweise geben eine Anschauung von der Bedeutung dieser beiden thermischen Grössen. Trotzdem lässt ihre genaue Bestimmung sehr zu wünschen übrig. Die Gründe hierfür liegen teilweise in der unvollkommenen Methodik der Ausführungen, teilweise auch in der grossen Empfindlichkeit der Schmelzwärmen und Schmelzpunkte gegen Verunreinigungen der schmelzenden und erstarrenden Substanzen.

Die einzige Substanz, deren Schmelztemperatur und Schmelzwärme uns mit grösserer Genauigkeit bekannt ist, liegt im Wasser oder, besser gesagt, im Eis vor[3]). Indessen ist die Anwendbarkeit dieser beiden Daten in der Thermodynamik vorläufig noch eng begrenzt, weil bisher die spezifische Wärme des Eises und ihre Abhängigkeit von der Temperatur so gut wie unbekannt ist. Bei andern Substanzen, hauptsächlich bei denen, die sich als geeignete kryoskopische Lösungsmittel erwiesen haben, zeigen wiederum die Schmelzdaten der verschiedenen Beobachter so erhebliche Unterschiede auf, dass eine möglichst genaue Bestimmung notwendig war. Von den zahlreichen Stoffen wurden daher Benzol und Essigsäure einer erneuten Untersuchung unterworfen, weil ihre Schmelzdaten mit Vorliebe zur Erläuterung verschiedener thermodynamischer Formeln benutzt werden. Ausserdem wurde noch das Nitrobenzol untersucht, weil dieser Stoff beim Schmelzen eine ungewöhnlich kleine Volumenveränderung erleiden soll, die indessen bestätigt wurde.

Wie unsicher und mangelhaft die Schmelzdaten der drei erwähnten Stoffe sind, geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

---

[1]) W. Nernst, Nachr. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse 1906, Heft 1; Sitzungsber. K. Preuss. Akad. d. Wiss., Physik-math. Klasse 1906, 20. Dez. und 1909, 11. Febr.

[2]) Julius Meyer, Z. f. Elektroch. **16**, 132 (1910).

[3]) Vgl. z. B. die Handbücher von Winkelmann, Müller-Pfaundler u. a.

Benzol. 1. Schmelzpunkt. Folgende Auswahl von Schmelzpunktsbestimmungen des Benzols zeigt die recht erheblichen Unterschiede, die wohl weniger auf Beobachtungsfehler, als auf Verunreinigungen, wie Luft, Thiophen usw. zurückzuführen sind.

| | |
|---|---|
| Regnault, Relat. des expér. 1863, II | 4·45° |
| Jungfleisch, Jahresbericht 1880 | 3·00° |
| Lachowicz, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2206 | 5·42° |
| Raoult, Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 66 (1884) | 4·97° |
| Schoop, Die Änderungen der D. D. 1880 | 5·04° |
| Flinh, Beibl. Wied. Ann. **8**, 262 | 6·06° |
| Ramsay und Young, Phil. Trans. **75**, 470 (1884) | 5·58° |
| Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 | 5·4° |
| Paternò, Gazz. chim. Ital. **19**, 640 (1889) | 5·5° |
| Fischer, Wied. Ann. **28**, 430 (1886) | 5·3° |
| Pickering, Proceed. Roy. Soc. **49**, 18 (1890/91) | 5·41° |
| Ferche, Wied. Ann. **44**, 279 (1891) | 5·4° |
| Demerliac, Journ. de Phys. [3] **7**, 591 (1898) | 5·43° |

2. Schmelzwärme.

| | |
|---|---|
| Fischer, Wied. Ann. **28**, 430 (1886) | 30·08 kal./g |
| Pickering, Proceed. Roy. Soc. **49**, 18 (1890/91) | 29·43 „ |
| Ferche, Wied. Ann. **44**, 279 (1891) | 30·18 „ |
| Bogojawlensky (Tammann, Krist. u. Schmelz., S. 45) | 30·7 „ |
| Demerliac, Journ. de Phys. [3] **7**, 591 (1898) | 30·3783 „ |

3. Volumenänderung.

| | |
|---|---|
| Ferche, Wied. Ann. **44**, 279 (1891) | 0·1316 ccm/g |
| Heydweiller, Wied. Ann. **61**, 526 (1897) | 0·1315 „ |
| Tammann, Krist. u. Schmelz., S. 208 | 0·1307 „ |
| Demerliac, Journ. de Phys. [3] **7**, 591 (1898) | 0·1304 „ |

Essigsäure. 1. Schmelzpunkt. Derselbe ist mit grösserer Genauigkeit bestimmt worden. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Essigsäure leichter rein erhalten werden kann als das Benzol.

| | |
|---|---|
| Rüdorff, Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 390; Pogg. Ann. 1871 | 16·75° |
| Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 296 | 16·55° |
| Sonstadt, Chem. News **37**, 199 (1878) | 17·5° |
| Raoult, Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 66, 71, 75 | 16·75 u. 17° |
| de Visser, Rec. Trav. Pays-Bas **12**, 101 (1893) | 16·59° |
| Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 213 (1894) | 15·62° |

2. Schmelzwärme.

| | |
|---|---|
| Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 296 bei 2·9—5·6° | 43·66 kal./g |
| Marignac beim Schmelzpunkte | 46·4 „ |
| de Visser, Rec. Trav. Pays-Bas **12**, 101 (1893) | 46·3 „ |

3. Volumenänderung.

| | |
|---|---|
| Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 293, unterhalb des Schmelzpunktes | 0·1252 ccm/g |
| de Visser, Rec. Trav. Pays-Bas **12**, 101 (1893) | 0·1595 „ |

Nitrobenzol. 1. Schmelzpunkt.

| | |
|---|---|
| Mitscherlich, Berz. Jahresber. **15**, 429 | 3° |
| Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 | 3·6° |
| Friswell, Journ. Chem. Soc. **71**, 1011 | 5° |
| Raoult, Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 66 (1884) | 5·3° |
| Ampola und Carlinfanti, Gazz. chim. Ital. **26**, 6, 76 (1896); Rend. [5] **4**, II, 289 (1899) | 3·9° 5·28° |
| Auwers, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 300 (1899) | 6·0° |
| Tammann, Krist. u. Schmelzen, S. 227 | 5·62—5·72° |

2. Schmelzwärme.

| | |
|---|---|
| Pettersson und Widmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 163, 297 (1881) bei — 9·21° | 22·30 kal./g |
| Tammann, Krist. u. Schmelzen, S. 228 | 22·6 „ |

3. Volumenänderung.

| | |
|---|---|
| Tammann, Krist. u. Schmelzen, S. 228 | 0·0747 ccm/g |

Die drei besprochenen Substanzen eignen sich infolge ihrer bequem gelegenen Schmelztemperatur in vorzüglicher Weise zu kryoskopischen Versuchen und damit zur Festlegung ihrer molekularen Gefrierpunktserniedrigungen $k$, welche unter gewissen Voraussetzungen mit der Gesamtenergie $U$ und der freien Energie $A$ des Erstarrungsprozesses in einfache Verbindung gesetzt werden kann.

Im folgenden ist eine Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme ausgearbeitet, welche auf bekannten und schon häufig benutzten Tatsachen beruht. Sie gestattet neben einer genauen Festlegung der Werte der Schmelzwärmen auch die Bestimmung der Volumenänderung. Ferner hat sie den nicht zu unterschätzenden Vorteil, dass die Bestimmungen sich nicht über Temperaturintervalle erstrecken, was bei der häufig recht beträchtlichen Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur von Wichtigkeit ist, sondern nur bei der Schmelztemperatur unter konstantem Druck erfolgen.

## Methode und Apparate.

Das Prinzip der Methode ist folgendes. Es wird die Volumenänderung einer Substanz beim Übergange aus dem festen Zustand in den flüssigen mit möglichst grosser Genauigkeit gemessen. Wird dann dem festen Stoff eine bekannte Wärmemenge mittels des elektrischen Stromes zugeführt, so schmilzt eine gewisse Menge des Stoffes, deren Grösse sich aus der eintretenden Volumenänderung berechnen lässt. Aus der zugeführten Wärmemenge und der dadurch geschmolzenen Menge des Stoffes ergibt sich dann leicht die Schmelzwärme.

Wir benutzen also dasselbe Prinzip, welches schon Bunsen bei seinem Eiskalorimeter angewendet hat, und welches dann in den Händen von v. Than[1]), von Schuller und Wartha[2]) und besonders von Dieterici[3]) zu einem Apparate von hoher Vollkommenheit und Präzision ausgebaut worden ist. Das eigentümliche Verhalten der drei untersuchten Stoffe beim Schmelzen erlaubte indessen, den Apparat etwas einfacher als das Eiskalorimeter zu konstruieren. Denn während sich das Wasser beim Erstarren ausdehnt, unterscheiden sich Essigsäure, Benzol und Nitrobenzol in vorteilhafter Weise dadurch, dass sie beim Erstarren eine nicht unbeträchtliche Volumenverringerung erleiden. Dieses Verhalten ermöglicht es, in einem und demselben Apparate zuerst die Volumenänderung beim Schmelzen und dann die Schmelzwärme selbst zu bestimmen, was beim Wasser wegen der Ausdehnung beim Gefrieren nicht möglich war und auch mir bei wiederholten Versuchen in meinem Apparate nicht gelungen ist. Vielmehr wurde die Messkugel durch das entstehende Eis jedesmal zersprengt.

Der Apparat, welcher nach verschiedenen mangelhaften Konstruktionen zu den endgültigen Versuchen benutzt wurde, bestand aus einer Glaskugel $C$ von mittelstarkem Glase, die ungefähr 100 ccm Inhalt hatte. An diese Kugel waren zwei Glasröhren von ungefähr 1·5 mm lichter Weite angeschmolzen, von denen die obere mit einem Glashahn versehen war. Da die üblichen Schmiermittel für Glashähne in den drei untersuchten Flüssigkeiten nicht völlig unlöslich sind, wurde ihre Anwendung vermieden und der Glashahn mit Bimsstein und Terpentinöl sehr sorgfältig nachgeschliffen, um ein Durchkriechen der Substanzen, das bei einem nicht derartig vorbereiteten Schliffe mehrere Versuche fehlerhaft machte, auch ohne Anwendung von Schmiermitteln zu verhindern. Die zweite angesetzte Glasröhre mündete nach mehrern Biegungen (siehe Fig. 1) in das Wägegläschen $D$ ein. Die Höhe des Mundstückes dieser Röhre wird später erörtert werden. Durch die Wandung der Glaskugel waren ferner zwei Platinstifte $G$ geschmolzen, die als Ansatzstücke für den sehr dünnen Heizdraht $H$ dienten. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass das Einschmelzen eines Platin- oder Konstantandrahtes von der verwendeten Dicke sich auch durch sehr geschickte Glasbläser nicht bewerkstelligen liess. Es wurden daher zwei Platinstifte von solchen Dimensionen als Ansatzstücke gewählt, dass die durch sie bewirkte Wärmeentwicklung beim Durchgang der angewendeten

[1]) Wied. Ann. **13**, 84 (1881).
[2]) Wied. Ann. **2**, 359 (1877).
[3]) Wied. Ann. **33**, 417 (1888) und [4] **16**, 592 (1905).

Stromstärken völlig zu vernachlässigen war. Die Platinansatzstücke hatten 1·5 cm Länge und 1·2 mm Durchmesser. Zwischen ihnen lag der Heizdraht *H* in grossen Spiralen. Er bestand bei einer Reihe von Versuchen aus Platin, das an die Ansatzstücke *G* angeschweisst worden war; bei einer andern Reihe von Versuchen wurde Konstantan benutzt, welches an die Platinstifte hartgelötet war. Die Länge des Heizdrahtes zwischen den Ansatzstücken wurde vor dem Einschmelzen genau gemessen. Über die frei herausragenden Enden der Platinstifte war eine Glaskapillare geschmolzen, die mit Quecksilber gefüllt wurde und die

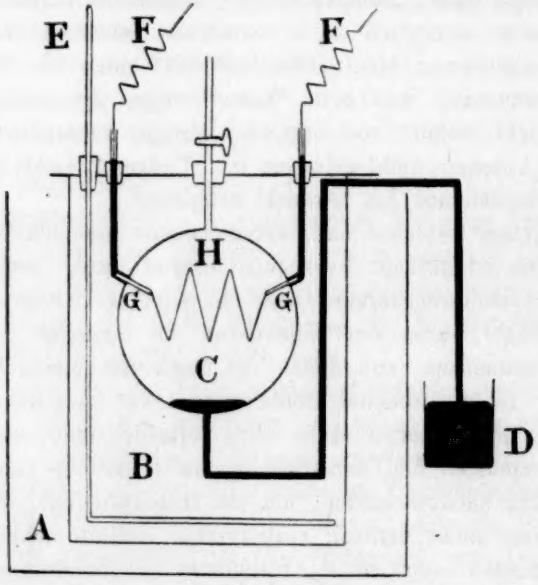



Fig. 1.

Verbindung mit einer Stromquelle *F* ermöglichte. Die Glaskugel *C*, die also den eigentlichen Messapparat darstellt, befand sich in einem Glaszylinder *B*, der durch einen völlig dicht aufliegenden Deckel mit den erforderlichen Durchbohrungen verschlossen werden konnte. Die Stromzuführungsröhrchen und die obere Glasröhre mit Hahn waren mit gut schliessenden Gummistopfen in den Glasdeckel eingesetzt, so dass die Messkugel mit dem Deckel herausgehoben werden konnte. Durch den Deckel ging ferner noch ein Rührer *E*, der sich in einem weichen Gummistopfen leicht bewegen liess. Der Glaszylinder *B* wurde mit derselben Flüssigkeit gefüllt wie das Messgefäss *C* und diente als Thermostat, da ein Teil der darin befindlichen Substanz stets im erstarrten Zustande erhalten wurde. Der Deckel diente dazu, um das Eindringen

von Feuchtigkeit und das Verdampfen von Substanz zu verhindern. Um das vollständige Schmelzen der teilweise erstarrten Substanz in $B$ zu verhüten, befand sich dieses Glasgefäss noch in einem etwas grössern Glaszylinder $A$, welcher Wasser enthielt, dessen Temperatur während der Dauer des Versuches durch hineingeworfene Eisstückchen ungefähr 0·5° unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz in $B$ und in $C$ gehalten wurde. Es ist schliesslich zu bemerken, dass die Durchbohrung für den Rührer $E$ und die Quecksilbersaugröhre nicht, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, in der Bildebene liegen, sondern dass sich das Wägegläschen $D$ vor, der Griff des Rührers aber hinter der Zeichenebene befindet.

Die Wärmemenge $Q$, welche in dem Heizdrahte $H$ durch einen hindurchgehenden elektrischen Strom während der Zeit $t$ entwickelt wird, lässt sich nach dem Lenz-Jouleschen Gesetze entweder aus dem Widerstande $W$ des Heizdrahtes und der Intensität $J$ des elektrischen Stromes mit der Gleichung:

$$A.Q = J^2.W.t$$

berechnen, oder aus $J$ und der elektromotorischen Kraft $E$ mit der Gleichung:

$$A.Q = E.J.t,$$

wenn $A$ das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit ist.

Als Wärmeeinheit soll in vorliegender Abhandlung die mittlere Kalorie benutzt werden, deren mechanisches Äquivalent durch die sorgfältigen Untersuchungen C. Dietericis am Eiskalorimeter mit sehr grosser Genauigkeit festgestellt worden ist. Nach der letzten und seine Untersuchungen abschliessenden Angabe Dietericis[1]) setzen auch wir:

$$1 \text{ mittl. Kal.} = 419{\cdot}25 \,.\, 10^5 \text{ Erg} = 4{\cdot}1925 \text{ Joule.}$$

Dieser Wert ist bis auf $\pm 0{\cdot}05\,\%$ genau. Eine mittlere Kalorie vermag eine solche Menge Eis zu schmelzen, dass die entstehende Volumenabnahme durch $15{\cdot}491 \pm 0{\cdot}008$ mg Quecksilber von 0° ausgefüllt wird.

Von den bisher angegebenen Ausdrücken für das Lenz-Joulesche Gesetz habe ich den ersten benutzt, weil sich die Intensität $J$ eines elektrischen Stromes während einer längern Periode wohl genauer bestimmen lässt als die elektromotorische Kraft $E$.

Die Bestimmung der Stromintensität $J$ wurde mittels des Silbervoltameters nach den vom Bundesrate[2]) erlassenen Ausführungsbestimmungen vorgenommen, nach denen 1 Ampère in einer Sekunde 1·118 mg Silber abscheidet. Der Silberstab war mit Fliesspapier umwickelt, um

[1]) Ann. d. Physik [4] **16,** 592 (1905).
[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **21,** 180 (1901).

das Herabfallen von Silberpartikelchen usw. auf die Kathode zu vermeiden, und um ferner die Flächenbelegung der Platinschale mit *Ag* möglichst gleichförmig zu machen.

Als Stromquellen wurden Akkumulatoren grosser Kapazität benutzt. Obwohl der Energieverbrauch nicht gross war, so war es doch nicht ausgeschlossen, dass sich die Intensität des Stromes während der Dauer des Versuches etwas änderte und abnahm. Um die eintretenden Änderungen der Intensität des Stromes, welche durch Temperaturänderungen, Änderungen des Widerstandes usw. im Silbervoltameter, durch Abnahme der Energie der Akkumulatoren usw. hervorgerufen wurden, feststellen und verfolgen zu können, wurde in den Stromkreis mittels Nebenschlusses ein Galvanometer eingefügt, welches Milliampère abzulesen gestattete. Es wurde im allgemeinen eine geringe Abnahme der Stromintensität während der Dauer der Versuche beobachtet. Nahm dieselbe um 3% ab, so wurde der Versuch abgebrochen, wie es bei Anwendung grösserer Stromstärken einige Male notwendig war. Bei Stromstärken von 0·5 Ampère und weniger waren die Änderungen der Intensität kleiner und erreichten während der Dauer der Versuche nicht 2%. Bei mehrern Bestimmungen traten sprungweise grössere Intensitätsänderungen ein, deren Ursachen nicht erkannt wurden. Derartige Versuche wurden abgebrochen und verworfen.

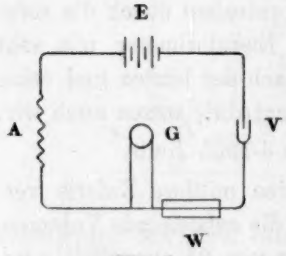


Fig. 2.

Fig. 2 gibt die Anwendung der Apparate wieder; es bedeutet *E* die Akkumulatorenbatterie, *A* den in Fig. 1 beschriebenen Messapparat, *V* das Silbervoltameter, *G* das Nebenschlussgalvanometer und *W* einen regulierbaren Konstantanwiderstand, der dazu diente, die Stromstärke auf ein gewünschtes Mass einzustellen. Das Galvanometer wurde stets so angelegt, dass es 100 Milliampère anzeigte, und dass daher die Schwankungen der Intensität sofort in Prozenten abgelesen werden konnten.

Während nun das Galvanometer die augenblickliche Stromintensität, bzw. einen gewissen Teil derselben, angibt und nur zu den Beobachtungen der Intensitätsschwankungen dienen soll, gibt das Silbervoltameter den Mittelwert der Stromstärke während der gesamten Versuchsdauer an. Die auftretenden Schwankungen kommen durch das Silbervoltameter nicht zum Ausdruck, beeinflussen aber die Grösse der entwickelten Wärmemenge, die von dem Quadrate der jeweilig herrschenden Stromstärke abhängt. Es fragt sich also, wie gross dürfen die Schwankungen

der Stromstärke sein, dass man noch ohne merklichen Fehler zur Berechnung der entwickelten Wärmemenge den durch das Silbervoltameter gegebenen Mittelwert der Intensität benutzen darf. Ist die Gesamtintensität, welche das Silbervoltameter anzeigt, gleich $J$, so ist dieser Wert gleich der Summe der Intensitäten in jedem Augenblicke, also $J = \Sigma i$. Der Mittelwert der Intensität, welchen das Voltameter angibt, ist demnach $\frac{1}{t} \cdot \Sigma i$, wenn $t$ die Zeitdauer des Versuches ist. Die entwickelte Wärmemenge wird dann:

$$A.Q = \left[\frac{1}{t} \cdot \Sigma i\right]^2 . W.t.$$

In der genauen Formel ist aber die Summe der Quadrate der Intensitäten jeden Augenblickes einzusetzen. Wir suchen also $\frac{1}{t} . \Sigma(i)^2$, während wir $\left[\frac{1}{t} . \Sigma i\right]^2$ bestimmen. C. Dieterici[1]) hat gezeigt, dass die Differenz dieser beiden Grössen bei kleinen Intensitätsschwankungen vernachlässigt werden kann, so dass der Mittelwert der Intensität des Silbervoltameters zur Berechnung genügt. Wir machen die Annahme, dass die Intensität $i$ sich proportional der Zeit $t$ ändert nach der Formel:

$$i = a - b.t,$$

und zwar nimmt sie allmählich ab, wie meine meisten Versuche zeigen. Die folgende Tabelle und Fig. 3 gibt ein Bild dieser Abnahme in einem blinden Versuche, bei dem das Galvanometer nach je 30 Sekunden abgelesen wurde.

Tabelle 1.

| Zeit | Intensität | Zeit | Intensität |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·8265 *A* | 510 | 0·8125 |
| 30 | 0·8262 | 540 | 0·8118 |
| 60 | 0·8252 | 570 | 0·8115 |
| 90 | 0·8241 | 600 | 0·8117 |
| 120 | 0·8231 | 630 | 0·8110 |
| 150 | 0·8225 | 660 | 0·8085 |
| 180 | 0·8219 | 690 | 0·8076 |
| 210 | 0·8207 | 720 | 0·8071 |
| 240 | 0·8195 | 750 | 0·8067 |
| 270 | 0·8184 | 780 | 0·8064 |
| 300 | 0·8172 | 810 | 0·8061 |
| 330 | 0·8162 | 840 | 0·8050 |
| 360 | 0·8159 | 870 | 0·8035 |
| 390 | 0·8146 | 900 | 0·8016 |
| 420 | 0·8133 | 930 | 0·8005 |
| 450 | 0.8128 | 960 | 0·7992 |
| 480 | 0·8124 | | |

[1]) Wied. Ann. **33**, 419 (1880).

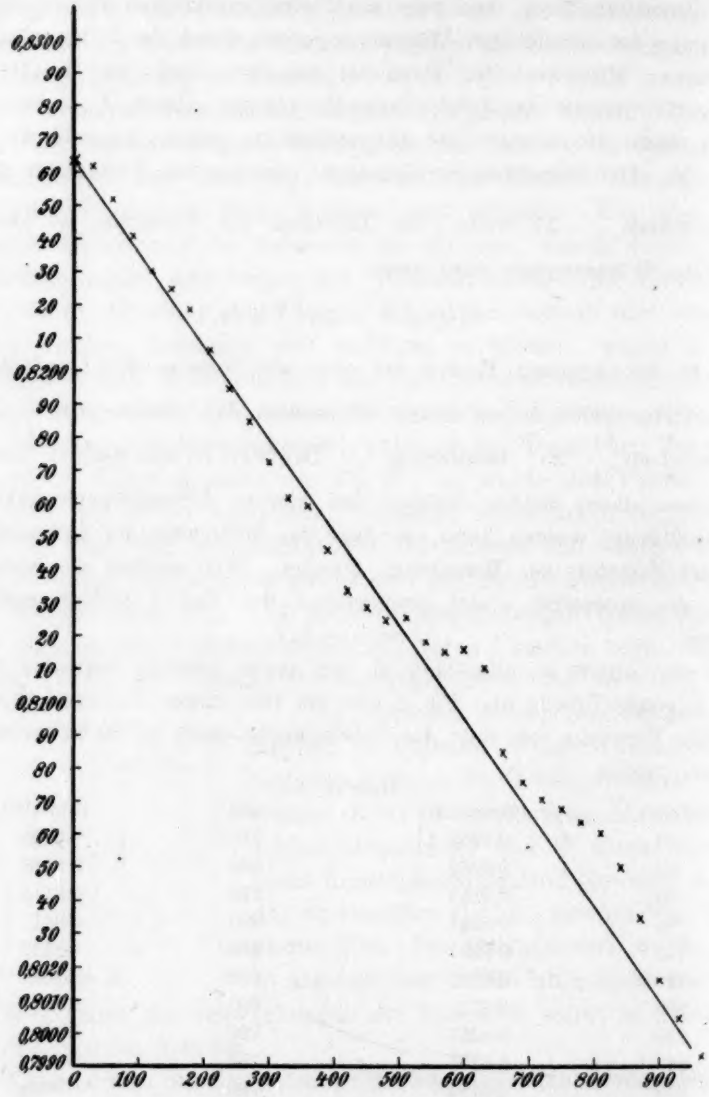



Fig. 3.

Der Abfall der Intensität ist also im grossen und ganzen proportional der Zeit, so dass wir $i = a - b.t$ setzen können.

Dann ist:

$$\left[\frac{1}{t}.\Sigma i\right]^2 = \left[\frac{1}{t}.\int (a - b.t).dt\right]^2 = a^2 - ab.t + \left(\frac{b}{2}.t\right)^2.$$

Die Summe der augenblicklichen Intensität, auf die Zeiteinheit bezogen, ist aber:

$$\frac{1}{t}\cdot\Sigma(i)^2=\frac{1}{t}\int(a-b\,.\,t)^2\,.\,dt=a^2-abt+{}^1/_3(bt)^2.$$

Die Differenz dieser beiden Ausdrücke ist:

$$\frac{1}{t}\,.\,\Sigma(i)^2-\left[\frac{1}{t}\cdot\Sigma i\right]^2=({}^1/_3-{}^1/_4)\,b^2\,.\,t^2=0{\cdot}0833\,b^2\,.\,t^2.$$

In dem als Beispiel untersuchten Falle betrug nun die Abnahme $0{\cdot}0273 = 3{\cdot}3\,\%$. Wie schon erwähnt wurde, haben die bei den endgültigen Versuchen zugelassenen Änderungen der Stromstärke höchstens $3\,\%$ betragen, so dass im ungünstigsten Falle $b\,.\,t = 0{\cdot}03\,a$ zu setzen ist, meistens sind sie jedoch unter $0{\cdot}02\,a$ geblieben. Für unsern ungünstigsten Fall berechnet sich also:

$$\frac{1}{t}\cdot\Sigma(i)^2-\left[\frac{1}{t}\,\Sigma i\right]^2=0{\cdot}0833\,.\,(0{\cdot}03\,a)^2=(0{\cdot}008\,.\,a)^2=6{\cdot}5\,.\,10^{-5}\,.\,a^2.$$

Es ergibt sich also, dass selbst bei Intensitätsschwankungen von $3\,\%$ die Angabe des Silbervoltameters ohne merklichen Fehler benutzt werden darf.

### Bestimmung des Widerstandes des Heizdrahtes.

Als Heizdraht im Kalorimeter wurde ursprünglich ein Konstantandraht von $60\,\%$ *Cu* und $40\,\%$ *Ni* benutzt, weil dessen Widerstand von der Temperatur so gut wie gar nicht abhängt. Indessen kamen mir doch Bedenken, ob Nitrobenzol und Essigsäure nicht den erhitzten kupferhaltigen Draht angreifen würden, so dass durch unkontrollierbare Widerstandsänderungen mehr oder weniger erhebliche Versuchsfehler auftreten konnten. Es wurde daher in einem zweiten Apparate ein dünner Platindraht als Heizspirale verwendet. So war es möglich, durch Vergleichung der Resultate, die mit den beiden Heizdrähten beim indifferenten Benzol erhalten wurden, einen Schluss auf die Erwärmung des Platindrahtes zu ziehen.

Zur genauen Bestimmung des Widerstandes wurde der blank abgeriebene Konstantandraht zwischen zwei Klemmschrauben gespannt und durch 1 kg Belastung gespannt. Seine Länge betrug so zwischen den Klemmschrauben 184·35 cm. Dieser Draht wurde dann auf eine weite Glasröhre gewickelt und so in ein Petroleumbad von bestimmter Temperatur gelegt. Der Widerstand des so temperierten Drahtes wurde dann mittels Wechselstrom und Telephon und mit Hilfe eines genau geeichten Rheostaten in der Wheatstoneschen Brücke gemessen. Es

wurden bei jeder Temperatur fünf verschiedene Vergleichswiderstände benutzt wurde und jede Messung, dreimal ausgeführt. Es ergab sich so der Widerstand des 184·35 cm langen Konstantandrahtes.

Tabelle 2.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei | 0° | zu | 29·36 | internat. | Ohm |
| „ | 5 | „ | 29·36 | „ | „ |
| „ | 10 | „ | 29·38 | „ | „ |
| „ | 15 | „ | 29·37 | „ | „ |
| „ | 20 | „ | 29·38 | „ | „ |
| „ | 25 | „ | 29·39 | „ | „ |

Wie die Werte bei den verschiedenen Temperaturen zeigen, ändert sich der Widerstand dieses Konstantandrahtes mit der Temperatur nur ganz unmerklich und hat nur sehr geringe Neigung, mit steigender Temperatur etwas zu wachsen. Wir dürfen also annehmen, dass die Veränderung des Widerstandes so gering ist, dass er für die Wärmeentwicklung nicht in Betracht kommt.

Von diesem Konstantandrahte befanden sich 15·82 cm zwischen den Platinstiften des Apparates I, mit 1 kg Belastung gemessen. Der Widerstand des Heizdrahtes dieses Apparates beträgt demnach:

Tabelle 3.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei | 0° | $15{\cdot}82 \cdot \frac{29{\cdot}36}{184{\cdot}35} =$ | $2{\cdot}519_6$ | internat. | Ohm |
| „ | 5 | | $2{\cdot}519_6$ | „ | „ |
| „ | 10 | | $2{\cdot}521_3$ | „ | „ |
| „ | 15 | | $2{\cdot}520_4$ | „ | „ |
| „ | 20 | | $2{\cdot}521_3$ | „ | „ |
| „ | 25 | | $2{\cdot}522_1$ | „ | „ |

Wir setzen den Widerstand unabhängig von der Temperatur:

$$W = 2{\cdot}521 \text{ internat. Ohm.}$$

Die grössten Abweichungen betragen 0·0014 und 0·0011, im Mittel 0·5‰. Diese Abweichungen liegen meist innerhalb der sonstigen Versuchsfehler, so dass bei den Berechnungen nur der angegebene Mittelwert benutzt wurde.

Bei dem Messapparate II wurde ein Platindraht benutzt, dessen Länge 87·25 cm war, und der einen Widerstand

Tabelle 4.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei | 0° | von | 18·28 | internat. | Ohm |
| „ | 5 | „ | 18·56 | „ | „ |
| „ | 10 | „ | 18·89 | „ | „ |
| „ | 15 | „ | 19·11 | „ | „ |
| „ | 20 | „ | 19·45 | „ | „ |
| „ | 25 | „ | 19·76 | „ | „ |

besass, nach derselben Methode wie beim Konstantandraht gemessen. Aus der Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur berechnet sich der Temperaturkoeffizient des Widerstandes zu 0·00316, während der Wert für reinstes Platin 0·0039 beträgt.

Der Platinheizdraht im Apparate II hatte zwischen den Ansatzstücken eine Länge von 12·87 cm. Daraus berechnet sich der Widerstand dieses Heizdrahtes.

Tabelle 5.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei | 0° | $12{\cdot}87 \cdot \frac{18.28}{87{\cdot}25}$ | $= 2{\cdot}696_8$ | internat. | Ohm |
| „ | 5 | | $2{\cdot}737_5$ | „ | „ |
| „ | 10 | | $2{\cdot}786_8$ | „ | „ |
| „ | 15 | | $2{\cdot}818_8$ | „ | „ |
| „ | 20 | | $2{\cdot}869_0$ | „ | „ |
| „ | 25 | | $2{\cdot}914_7$ | „ | „ |

Da der Widerstand dieses Heizdrahtes sich mit der Temperatur merklich ändert, so ist auch die Wärmeentwicklung von der Temperatur des Drahtes abhängig. Je höher die Erwärmung des Heizdrahtes durch den elektrischen Strom ist, desto grösser ist auch der Überschuss an entwickelter Wärme über die bei der Versuchstemperatur berechneten. Eine Temperaturerhöhung des Heizdrahtes um 3° entspricht einer Vermehrung der Wärmeproduktion um 1%. Es war also von Wichtigkeit, dass die im Heizdraht entwickelte Wärme möglichst rasch an die feste, bzw. flüssige Substanz abgegeben und von dieser transportiert wurde. Dass hierdurch die durch die Selbstheizung des Platindrahtes bewirkten Versuchsfehler nicht merklich wurden, zeigten einige vergleichende Versuche, die sowohl mit Platin, wie auch mit Konstantan in Benzol vorgenommen wurden. Der Unterschied betrug, wie wir weiter unten ausführlicher sehen werden, ungefähr 0·3%.

### Die Füllung des Apparates.

Die ersten Versuche, die mit Benzol, Nitrobenzol und Essigsäure vorgenommen wurden, führten infolge unerwarteter Schwierigkeiten zu keinem Resultate. Obwohl nämlich die Versuchssubstanzen längere Zeit am Rückflusskühler ausgekocht worden waren, enthielten sie noch recht erhebliche Mengen gelöster Luft, die beim Erstarren in Form von kleinen Blasen ausgeschieden wurde und dadurch die beobachtete Volumenänderung völlig fehlerhaft und unbrauchbar machte. Diesen Übelstand hat schon Lachowicz[1]) bei der Bestimmung einiger Konstanten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2206.

des Benzols bemerkt, und ebenso Pettersson und Widmann[1]) bei der Essigsäure. Dieser unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen unvermeidliche Luftgehalt der flüssigen organischen Substanzen ist mit die Ursache, dass der Schmelz- und der Erstarrungspunkt gewöhnlich nicht zusammenfallen, sondern dass der Erstarrungspunkt stets etwas tiefer liegt als der Schmelzpunkt. Diese Erniedrigung des Schmelzpunktes von Flüssigkeiten durch gelöste Gase haben Garelli und Falciola[2]) zur Bestimmung der Menge des gelösten Gases benutzt. Der Einfluss der gelösten Gase auf den Schmelzpunkt kann unter Umständen recht erheblich werden. Eine grössere Menge reinen, kristallisierten Benzols schmolz bei 5·46°. Das Thermometer befand sich in der Masse und diente als Rührer. Die verflüssigte Substanz wurde darauf kurz geschüttelt, um etwas Luft darin aufzulösen. Der Erstarrungspunkt dieser Lösung lag im Beckmannschen kryoskopischen Apparate bei 5·38°, wobei die Temperatur des Kältebades auf ungefähr 5° gehalten wurde. Nach nochmaligem Schütteln mit Luft lag der Schmelzpunkt bei 5·32°. Diese Schmelzpunktserniedrigung entspricht einem Gehalte von 0·082 g oder 63·5 ccm Luft in 100 ccm Benzol. Wie man sieht, können in diesen Flüssigkeiten also recht erhebliche Mengen Gas gelöst sein, so dass der Unterschied zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt allein durch diese Fehlerquelle 0·1° und mehr werden kann. Von grösserer Bedeutung jedoch als diese Beeinflussung der Erstarrungstemperatur ist der Fehler, mit welchem die Volumenänderung beim Übergange des festen in den flüssigen Zustand durch die gleichzeitig erfolgende Luftausscheidung behaftet ist. Würde die Luft beim Erstarren nicht entweichen und in der festen Masse in Form von Bläschen verteilt sein, so würde der Fehler beim Benzol im ungünstigsten Falle ungefähr 50% betragen können. Es war daher erforderlich, die zu untersuchenden Flüssigkeiten vollständig luftfrei zu machen und auch so in den Messapparat überzuführen. Die übliche Methode des Auskochens, die beim Wasser zu guten Resultaten führt, versagte hier merkwürdigerweise vollständig. Auch längeres Sieden im luftverdünnten Raume entfernte die Luft nicht in dem erforderlichen Masse, was wohl damit zusammenhängt, dass die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeiten für Gase mit sinkender Temperatur wächst. Vorteilhafter erwies sich schon das Ausfrieren der Substanz. Jedoch wurde jedesmal eine Anzahl kleiner Bläschen in der Kristallmasse mechanisch festgehalten und konnte

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 160.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [1] **13**, 110 (1904). Vgl. auch Prytz und Holst, Wied. Ann. **54**, 130 (1895).

dann weder durch Schütteln, noch durch Evakuieren entfernt werden. Wurde das Ausfrieren mehrere Male wiederholt, so sank der Luftgehalt bei vorsichtigem Arbeiten allmählich, erforderte aber zur vollständigen Entfernung der Bläschen eine grössere Anzahl von Wiederholungen. Guten Erfolg hatte endlich energisches Zentrifugieren während der Kristallisation. Dass der Gasgehalt einer Flüssigkeit durch Zentrifugieren vermindert wird, hat schon Thörner[1]) beobachtet. Er fand, dass die in der Milch vorhandene Gasmenge durch Zentrifugieren auf fast die Hälfte herabgedrückt werden kann, wobei sich die $CO_2$-Menge am meisten und die Menge des $N_2$ am wenigsten vermindert. Zur Entfernung der Luft auf die erwähnte Weise wurde der in Fig. 4 abgebildete Apparat benutzt, welcher schon früher von mir[2]) zur Reinigung des Siliciumtetrachlorides durch Umkristallisieren verwendet worden war.

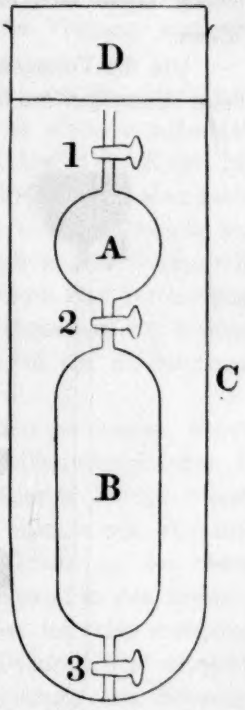


Fig. 4.

Er besteht aus den beiden Teilen *A* und *B*, die durch die Hähne 1, 2 und 3 abgeschlossen werden können, fasst im untern Teile 55 bis 60 ccm und wird mit der schon sorgfältig gereinigten, nur noch von Luft zu befreienden Flüssigkeit vollständig angefüllt, worauf die Hähne 1 und 3 geschlossen werden. Darauf wird der Apparat in das starkwandige Gefäss *C* auf eine passend zugeschnittene Korkunterlage gesetzt. Das Glasgefäss *C* wird dann mit fein gestossenem Eis dicht angefüllt, durch einen breiten Stopfen verschlossen, in die Zentrifuge gespannt und mit 1000 bis 1200 Umdrehungen zentrifugiert.

Lässt man die Zentrifuge eine halbe Stunde laufen, so ist gewöhnlich die Flüssigkeit (Benzol, Nitrobenzol, Essigsäure) vollständig erstarrt. Andernfalls ist eine neue Füllung mit Eis erforderlich. Infolge des grössern spez. Gewichtes der auskristallisierenden Substanz sammelt sich diese zuerst am Boden an. Ferner bildet sich durch die beim Erstarren auftretende Volumenkonktraktion in der Kugel *A* ein Hohlraum, der die bei der Kristallisation ausgeschiedene Luft aufnimmt. Da die bei den untersuchten Substanzen auftretenden Kristalle nicht unbeträchtlich

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 1845.

[2]) Julius Meyer und W. Becker, Zeitchr. f. anorg. Chemie 43, 251 (1905).

schwerer als die entsprechenden Flüssigkeiten sind, so werden die auftretenden Luftbläschen durch die Zentrifugalkraft sehr energisch aus *B* herausgepresst. Es ergab sich auch tatsächlich, dass die Kristallmasse in *B* nach genügend energischem Zentrifugieren keine Luftbläschen mehr aufwies. Benzol liefert eine klare Kristallmasse, die allerdings stets von einigen Sprüngen durchsetzt war. Essigsäure konnte einige Male fast völlig klar und homogen erhalten werden. Beim Nitrobenzol jedoch ergab sich stets eine feinkristallinische, halb undurchsichtige Masse.

Um die Volumenänderung dieser gereinigten, luftfreien Substanzen beim Schmelzen zu bestimmen, wurde die Kugel *A* des Kristallisations-

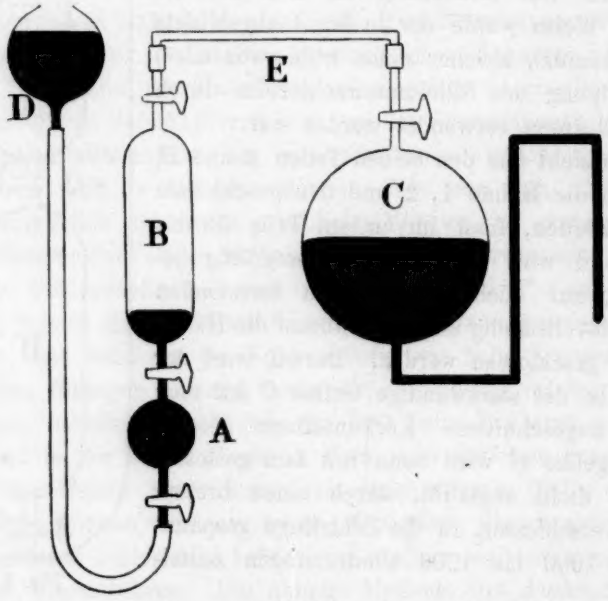



Fig. 5.

apparates nach dem Zentrifugieren mit Hilfe eines Kapillartrichterchens rasch mit abgekühltem Quecksilber angefüllt, worauf Hahn 1 geschlossen und mit dem Schlauch eines Quecksilberniveaugefässes luftfrei verbunden wurde, um die geschmolzene Flüssigkeit in den Messapparat *C* (Fig. 5) hinüberzudrücken. Dieses Messgefäss *C*, welches dieselbe Form und Grösse wie das in Fig. 1 abgebildete Kalorimetergefäss hat, aber keinen Heizdraht besitzt, wird vor der Füllung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zuerst mit reinem Quecksilber angefüllt, so dass die Kapillare auch über dem Hahn von Luft befreit ist, und wird dann mittels der

ebenfalls mit Quecksilber angefüllten Kapillare $E$ luftfrei mit dem Kristallisationsgefässe verbunden. Die Enden der Kapillaren waren sorgfältig abgeschliffen und schlossen luftdicht aufeinander, so dass die organischen Flüssigkeiten mit dem Dichtungsgummi nicht in Berührung kommen konnten. Hahn 1 ist inwischen nach der Umkehrung des Apparates wieder geöffnet worden, um einem Zersprengen beim Schmelzen vorzubeugen. Nach dem vollständigen Verflüssigen der Kristallmasse wird schliesslich Hahn 3 geöffnet und die flüssige Substanz nach $C$ herübergedrückt. Zur Füllung von $C$ musste der Vorgang ungefähr 2- bis $2^1/_2$mal wiederholt werden.

Die hier angewendete Methode des Befreiens einer Flüssigkeit von Gasen und des Überführens in ein Messgefäss ist etwas umständlich und nimmt geraume Zeit in Anspruch, da die Füllung der Kugel bei guter Übung fast fünf Stunden erforderte. Das Ergebnis ist aber recht befriedigend. Denn bringt man den Inhalt von $C$ im Kältebade zur Erstarrung, so erhält man bei vorsichtigem Arbeiten eine blasenfreie Kristallmasse, die beim Benzol und bei der Essigsäure klar durchsichtig und nur von einzelnen Sprüngen durchsetzt war, abgesehen von kleinen Quecksilbermengen, die infolge der Kontraktion in die Kristallmasse hineingezogen werden.

Um nun die Volumenzunahme beim Schmelzen zu messen, wurde der gefüllte Messapparat mit vorgelegtem Quecksilberwägegläschen $D$ (Fig. 1) in Eiswasser zum Erstarren gebracht. Hierbei ist der Kunstgriff erforderlich, die Kristallisation von oben nach unten vor sich gehen zu lassen, was durch Auflegen von Eisstückchen auf den obern Teil der Kugel $C$ erreicht wird. Dann wird der Apparat in den Thermostaten $B$ (Fig. 1) gebracht, der mit derselben, aber teilweise erstarrten Substanz wie der Messapparat beschickt war. Dadurch wird erreicht, dass die kristallisierte Masse sich auf die Temperatur des Schmelzpunktes einstellt. Nachdem Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Inhalt des Quecksilberwägegläschens festgestellt. Durch Einsetzen in Wasser von erforderlicher Temperatur wurde dann die kristallisierte Substanz zum Schmelzen gebracht, worauf nach dem Wiedereinsetzen des Messapparates in den Thermostaten $B$ und Herstellung des Temperaturgleichgewichtes das Gewicht von $D$ zum zweiten Male bestimmt wurde. Die Differenz der Gewichte entspricht dann der Volumenänderung beim Schmelzen. Das Gewicht der zur Untersuchung gelangten Substanz lässt sich leicht aus dem Gewicht des leeren, trockenen Messgefässes $C$, demjenigen des gefüllten Apparates und dem des darin enthaltenen Quecksilbers bestimmen. Die Ergebnisse, welche die unter-

suchten Stoffe mit diesem Apparate lieferten, stimmten bei mehrfachen Wiederholungen ausgezeichnet unter sich überein.

Nachdem sich so gezeigt hatte, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten sich durch Zentrifugieren während der Kristallisation völlig von Luft befreien und dann auf die angegebene Weise in andere Gefässe hinüberleiten lassen, wurde versucht, auch das Kalorimetergefäss wie angegeben mit den gereinigten Substanzen zu beschicken. Indessen zeigte sich eine Schwierigkeit insofern, als sich das Kalorimetergefäss nicht vollständig mit Quecksilber anfüllen liess. Bei einem Versuche, den Apparat in gleicher Weise wie die Messkugel bei der Feststellung der Volumenänderung beim Schmelzen zu beschicken, wurde der blankgeriebene Konstantandraht etwas amalgamiert. Die Möglichkeit dieser Erscheinung, durch welche der Widerstand des Heizdrahtes in unkontrollierbarer Weise geändert wird, war auch bei dem Platinheizdrahte nicht ausgeschlossen, obwohl Platin sich für gewöhnlich gegen Quecksilber passiv verhält und sich nur in gut gereinigtem Zustande damit amalgamieren zu lassen scheint. Aus einer Reihe von Füllungsversuchen unter verschiedenen Bedingungen ergab sich dann die Unmöglichkeit, das Kalorimetergefäss unter völligem Ausschluss von Luft mit den luftfreien Flüssigkeiten anzufüllen. Aus diesem Grunde hat sich auch die ursprüngliche Absicht, sowohl die kalorimetrische Bestimmung als auch die Messung der Volumenänderung beim Schmelzen in ein und demselben Apparate durchzuführen, nicht verwirklichen lassen.

Es wurde daher das Austreiben der Luft aus der Flüssigkeit im Kalorimetergefäss selbst vorgenommen, und zwar auf folgende, etwas umständliche Weise. Der Apparat wurde mit der gereinigten und gut ausgekochten Flüssigkeit beschickt und unten mit Quecksilber abgeschlossen. Dann wurde er in ein Kältebad gesetzt, um die Substanz zum Erstarren zu bringen. Hierbei scheiden sich Lufblasen von nicht unerheblicher Grösse ab, die dann beim vorsichtigen Schmelzen nach oben steigen und durch die Kapillare abgesogen werden. Darauf beginnt man wiederum mit einer Kristallisation usw. Beim Benzol gelang es so, nach 23 Kristallisationen eine praktisch luftfreie Flüssigkeit zu bekommen, die beim Kristallisieren nur ein sehr kleines Luftbläschen aufwies. Beim Nitrobenzol und bei der Essigsäure musste dasselbe mühselige Reinigungsverfahren angewendet werden.

Dass diese Methode bei genügender Sorgfalt und Ausdauer in ebenso guter Weise zum Ziele führt wie das Auszentrifugieren, zeigten die Bestimmungen der Volumenänderung beim Schmelzen, die nur sehr geringe Differenzen von den genauen, nach der ersten Methode aus-

geführten aufweisen und um ein weniges kleiner sind. Auf diese Weise wurde eine weitere Kontrolle ermöglicht, ob die Substanz in genügender Weise von Luft befreit worden war.

**Ausführung der kalorimetrischen Versuche.**

Der Inhalt der Kalorimeterkugel wurde unter Anwendung des schon erwähnten Kunstgriffes zum Erstarren gebracht, indem die Abkühlung durch Eis von oben her vorgenommen wurde. Dadurch wird erreicht, dass die Kristallisation von oben nach unten gegen das Quecksilber hin fortschreitet, dass Spannungen innerhalb der Kristallmasse vermieden werden, und dass das Quecksilber in nur geringem Masse in die Kristallmasse hineinkriecht. Bei den ersten Versuchen wurde die Kalorimeterkugel gänzlich in Eis gesetzt. Dabei zeigte sich aber, dass im Innern der Kristallmasse unregelmässige Hohlräume auftraten, die sich dann von unten her mit Quecksilber füllten und dadurch Gelegenheit zu zeitweiligem Kurzschluss zwischen den Heizdrahtspiralen gaben.

Darauf wurde der kalorimetrische Messapparat in den Thermostaten *B* (Fig. 1) gesetzt, der mit derselben Flüssigkeit angefüllt war, die jedoch zum grössten Teile zum Erstarren gebracht war. Ein Beckmannsches Thermometer liess die Kontrolle der Temperatur dieses Bades zu. Im äussern Gefässe befand sich Wasser, dessen Temperatur durch hineingeworfene Eisstückchen um ungefähr 0·5° niedriger gehalten wurde als die Temperatur des Bades *B*.

Die Kalorimeterkugel wurde zunächst eine halbe Stunde sich selbst überlassen, um sich mit dem Thermostaten ins Wärmegleichgewicht zu setzen. Dann wurde das Quecksilber im Wägegläschen *D* gewogen, und wiederum einige Zeit gewartet. Bei vollständigem Temperaturgleichgewicht sollte sich das Gewicht von *D* mit der Zeit nicht ändern. Indessen traten doch stets kleine Gewichtsänderungen auf, ein Zeichen, dass im Innern der Kalorimeterkugel irgendwelche Veränderungen vor sich gingen. Über die Ursachen der kontinuierlichen Volumenänderungen beim Eiskalorimeter hat sich C. Dieterici[1]) ausführlich ausgelassen. Ganz ähnliche Ursachen dürften auch hier vorliegen, nämlich die Verschiedenheit des Druckes, unter dem das System im Innern der Messkugel und im Thermostaten *B* steht. Diese Fehlerquelle wurde dadurch zu eliminieren gesucht, dass die Höhe des Quecksilbers im Wägegläschen geändert wurde. Ein Minimum der Volumenänderung bei konstanter Temperatur wurde dadurch erreicht, dass das Quecksilberniveau in *D* etwas tiefer gelegt wurde als im Innern der Kugel. C. Dieterici fand

[1]) Wied. Ann. **33**, 426 ff. (1888).

beim Eiskalorimeter, dass das äussere Niveau am besten etwas höher liegt als das innere. Ob als weitere Fehlerquelle eine Wärmezufuhr durch die Stromzuführungskapillaren in Betracht kommt, scheint mir recht zweifelhaft zu sein, da die Kapillaren doch eine nicht unbedeutende Strecke im Thermostaten *B* liegen, und ein Temperaturausgleich schon hier erfolgen dürfte. Von Bedeutung ist es aber vielleicht, dass die Schmelztemperaturen im Innern des Kalorimeters und im Thermostaten *B* einen kleinen Unterschied aufweisen, und dass die Thermostatentemperatur wegen des Luftgehaltes etwas tiefer liegen muss. Diese Fehlerquelle hat C. Dieterici[1]) bei seinen höchst sorgfältigen Untersuchungen ausser acht gelassen. Über die Grösse und die Art und Weise der Wirkung dieser Faktoren lässt sich ohne eingehendere Untersuchungen nichts aussagen. Die Summe aber der hierdurch verursachten Unregelmässigkeiten, die sich in der dauernden Änderung des Quecksilbergewichtes in *D* zeigt, ist bei den vorliegenden Messungen von so geringer Bedeutung und so regelmässig, dass sie zwar nicht zu vernachlässigen, wohl aber leicht mit in Rechnung gestellt werden kann. Nachdem sich die Kalorimeterkugel während einer halben Stunde mit dem Thermostaten *B* ins Wärmegleichgewicht gesetzt hatte, betrug z. B. beim Benzol die Zunahme des Gewichtes des *Hg* in *D* während 30 Minuten 0·0683 g und während der nächsten 20 Minuten 0·0477 g. Nachdem festgestellt worden war, dass die minutliche Zunahme 0·0023 g betrug, konnten die endgültigen kalorimetrischen Bestimmungen leicht auf diesen Umstand hin korrigiert werden.

Nach Feststellung des Gewichtes des *Hg*-Gefässes *D* wurden die Stromzuführungsdrähte in die Quecksilberkapillaren gelegt und der Strom zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet. Die Zeitdauer der Versuche wurde durch ein Chronometer festgestellt, welches 0·2 Sekunden abzulesen gestattete. Nach Schluss des Versuches blieb der Apparat sich noch einige Zeit zur Einstellung des innern Wärmegleichgewichtes selbst überlassen, während welcher die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge gewogen wurde. Dann wurde die Quecksilberzunahme in *D* festgestellt und korrigiert.

### Untersuchung des Benzols.

Als Ausgangsmaterial wurden 2 kg Benzol krist., thiophenfrei Kahlbaum benutzt, die sich bei der Prüfung auf Thiophen mittels Isatin auch als thiophenfrei erwiesen. Die Prüfung auf diesen Begleiter des Benzols ist um so wichtiger, als das Thiophen mit dem Benzol Misch-

[1]) Wied. Ann. **33**, 426 ff. (1888).

kristalle bildet und sich infolgedessen durch Umkristallisieren nicht daraus entfernen lässt.

Das Benzol wurde dann in der Originalflasche zum Erstarren gebracht und einem sehr langsamen Auftauungsprozesse ausgesetzt, wobei der Hals der Flasche nach unten gekehrt war. Die zuerst auftauenden und ablaufenden Benzolanteile enthalten die Verunreinigungen und können so abtropfen. Nachdem ungefähr 100 ccm abgetropft waren, wurde die übrige Masse geschmolzen, wieder zum Erstarren gebracht und von neuem fraktioniert aufgetaut. Nach fünfmaliger Wiederholung wurde in den fünf folgenden Anteilen der Schmelzpunkt bestimmt. Eine Festlegung des Erstarrungspunktes, der theoretisch mit dem Schmelzpunkte ja zusammenfallen muss, wurde nicht vorgenommen, weil derselbe durch den Luftgehalt der Schmelze etwas herabgedrückt wird, wie oben an einigen Versuchen gezeigt werden konnte. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein geeichtes Thermometer mit dem ausgefrorenen Benzol zum Erstarren gebracht. Darauf wurde die ganze Masse einem sehr langsamen Auftauungsprozess unterworfen, wobei das Thermometer stets in Bewegung gehalten wurde. Diese Methode ist vielleicht nicht ganz einwandfrei, jedoch dürfte der Fehler kaum 0·02° übersteigen. Die letzten drei Fraktionen des umkristallisierten Benzols schmolzen bei 5·41, 5·44 und 5·46°, so dass wir den Schmelzpunkt des Benzols zu:

$$\mathbf{5{\cdot}44^0 = 278{\cdot}44^0}\ \text{absol.}$$

ansetzen dürfen.

Bei der Bestimmung der Volumenänderung des Benzols beim Schmelzen bei der Schmelztemperatur befanden sich im Quecksilberwägegläschen vor Beginn des ersten Versuches nach Fig. 5 36·883 g Quecksilber, nach dem Schmelzen aber 135·909 g (korrig.), so dass die Volumenänderung 99·026 g Quecksilber von 5·44° beträgt oder, da das spezifische Gewicht des *Hg* bei dieser Temperatur 13·5821 ist, gleich $\frac{99{\cdot}026}{13{\cdot}582} = 7{\cdot}2910$ ccm. Die Benzolmenge in der Messkugel betrug 54·617 g. Die Volumenzunahme, welche 1 g Benzol beim Schmelzen erfährt, ist demnach:

$$\frac{7{\cdot}2910}{54{\cdot}617} = \mathbf{0{\cdot}1335}\ \text{ccm}.$$

Bei einem zweiten Versuch mit derselben Füllung betrug die Gewichtszunahme des Quecksilbers:

$$135{\cdot}361 - 36{\cdot}796 = 98{\cdot}665\,\text{g} = 7{\cdot}2641\ \text{ccm}\ Hg$$

von 5·44°. Die Volumenzunahme, welche 1 g Benzol beim Schmelzen erfährt, ist demnach in diesem Falle:

$$\frac{7{\cdot}2641}{54{\cdot}617} = \mathbf{0{\cdot}1330}\ \text{ccm}.$$

In einem dritten Versuche endlich betrug die Gewichtszunahme des Quecksilbers:

$$135{\cdot}918 - 36{\cdot}986 = 98{\cdot}932\ \text{g} = 7{\cdot}2841\ \text{ccm}\ Hg$$

von 5·44°. Die Volumenänderung von 1 g Benzol beim Schmelzen ist demnach:

$$\frac{7{\cdot}2841}{54{\cdot}617} = \mathbf{0{\cdot}1334}\ \text{ccm}.$$

Das Mittel aus diesen drei Versuchen, die um 0·38 % voneinander abweichen, ist:

$$\mathbf{0{\cdot}1333}\ \text{ccm/g}.$$

Dieser Wert ist etwas höher als die bisher von Ferche, Heydweiller, Demerliac und Tammann gefundenen, die zwischen 0·1304 und 0·1316 liegen.

Ein vierter Versuch wurde mit dem in der Kalorimeterkugel befindlichen, nicht zentrifugierten Benzol zur Prüfung auf seine Reinheit und Luftfreiheit gemacht. Das verdrängte Quecksilber wog hier:

$$143{\cdot}265 - 28{\cdot}275 = 114{\cdot}990\ \text{g} = 8{\cdot}4663\ \text{ccm}\ Hg$$

von 5·44° bei 63·902 g Benzol. Demnach erfährt 1 g Benzol beim Schmelzen eine Volumenzunahme von:

$$\mathbf{0{\cdot}1325}\ \text{ccm}.$$

Dieser Wert ist nur um 0·6 % geringer als das Mittel aus den drei vorhergehenden, die beim zentrifugierten Benzol gewonnen waren, und ist ein Beweis, dass auch das Benzol im Kalorimeter, das durch wiederholtes Umkristallisieren usw. gereinigt worden war, genügend luftfrei war.

Nach Festlegung des Wertes für die Volumenänderung beim Schmelzen wurde die Schmelzwärme bestimmt, und zwar zuerst im Konstantanapparate. Es wurde beim ersten kalorimetrischen Versuch der elektrische Strom 930·0 Sekunden durch die Apparate geschickt, wodurch im Silbervoltameter 0·1842 g Silber abgeschieden wurden. Die Stromstärke war demnach im Mittel:

$$\frac{0{\cdot}1842}{930{\cdot}0\,.\,0{\cdot}001118} = 0{\cdot}1772\ \text{Ampère}.$$

Da der Widerstand des Konstantanheizdrahtes 2·521 internat. Ohm beträgt, so wird in der Kalorimeterkugel während der Dauer des Versuches die Wärmemenge entwickelt:

$$930{\cdot}0\,.\,2{\cdot}521\,.\,(0{\cdot}1772)^2\cdot\frac{1}{4{\cdot}1925} = 17{\cdot}559 \text{ mittl. Kalorien}.$$

Die Gewichtszunahme des Quecksilberwägegläschens betrug nach Korrektion 1·0462 g = 1·0462 : 13·582 = 0·07702 ccm *Hg* von 5·44°. Dieses Volumen entspricht dem Schmelzen von 0·07702 : 0·1333 = 0·5778 g Benzol.

Zum Schmelzen von 1 g Benzol sind demnach 17·559 : 0·5778 =

**30·39** mittl. Kalorien

erforderlich.

Bei einem zweiten Versuch ergab sich die Intensität des Stromes während der Zeit $t = 1482{\cdot}4$ Sekunden aus der abgeschiedenen Silbermenge 0·5685 g *Ag* zu:

$$\frac{0{\cdot}5685}{1482{\cdot}4\,.\,0{\cdot}001118} = 0{\cdot}3446 \text{ Ampère},$$

und die entwickelte Wärmemenge zu:

$$1482{\cdot}4\,.\,2{\cdot}521\,(0{\cdot}3446)^2\cdot\frac{1}{4{\cdot}1925} = 105{\cdot}85 \text{ mittl. Kalorien}.$$

Die geschmolzene Menge Benzol berechnet sich aus der korrigierten Gewichtszunahme des Quecksilbers 6·3025 g = 0·4640 ccm *Hg* von 5·44° zu 0·4640 : 0·1333 = 3·4809 g Benzol.

Die Schmelzwärme ergibt sich dann hieraus zu 105·85 : 3·409

= **30·41** mittl. Kalorien.

In einem dritten Versuche endlich ergab sich die während 1800·0 Sekunden entwickelte Wärmemenge aus der abgeschiedenen Silbermenge 0·4835 g *Ag* zu:

$$\frac{2{\cdot}521}{1800{\cdot}0\,.\,4{\cdot}1925}\cdot\left(\frac{0{\cdot}4835}{0{\cdot}001118}\right)^2 = 92{\cdot}48 \text{ mittl. Kalorien}.$$

Die hierdurch zum Schmelzen gebrachte Benzolmenge ergibt sich aus der Quecksilberzunahme 3·7250 g *Hg* = 0·2743 ccm *Hg* von 5·44° zu 0·2743 : 0·1333 = 2·0578 g Benzol.

Daraus berechnet sich die Schmelzwärme zu 62·48 : 2·0578

= **30·36** mittl. Kalorien.

Die drei erhaltenen Werte differieren nur um 0·17 % voneinander.

Es ergibt sich daraus, dass zum Schmelzen von 1 g kristallisiertem Benzol bei 5·44 im Mittel:

**30·39** mittl. Kalorien

erforderlich sind.

Es wurden nun noch drei Schmelzwärmebestimmungen in dem zweiten Kalorimeter vorgenommen, welches einen Heizdraht aus Platin besass. Während beim Konstantanheizdraht die entwickelte Wärmemenge von der Temperatur des Heizdrahtes so gut wie unabhängig ist, weil sich der Widerstand mit der Temperatur nur unmerklich ändert, ist der Temperaturkoeffizient des Widerstandes des Platinheizdrahtes, wie wir gesehen haben, recht erheblich. Infolgedessen hängt auch hier die entwickelte Wärmemenge von der Temperatur ab und wächst mit ihr. Da die Wärme aber sofort von der Umgebung aufgenommen und durch Konvektion usw. weitergeführt wird, so kann die Selbsterwärmung des Heizdrahtes sich nur innerhalb gewisser Grenzen bewegen, und es musste festgestellt werden, ob hierin etwa eine Fehlerquelle von beträchtlicher Grösse enthalten war, die gegebenenfalls die später mit dem Platinkalorimeter erhaltenen Werte zu korrigieren erlaubte. Ein direktes Mass für die Grösse dieser Fehlerquelle lieferte die Vergleichung der Schmelzwärmen, die mit den beiden Kalorimetern erhalten wurden.

Der Widerstand des Platinheizdrahtes beträgt nach den oben ausgeführten Messungen bei 5·44° 2·742 internat. Ohm.

Beim ersten Versuche wurden in 1520·0 Sekunden 0·6820 g *Ag* niedergeschlagen, so dass die Intensität 0·4019 Ampère und die entwickelte Wärmemenge 160·57 mittl. Kalorien betrug. In dieser Zeit stieg das Gewicht des Quecksilbers um 9·5470 g = 0·7030 ccm *Hg* von 5·44°. Es wurden demnach 0·7030 : 0·1333 = 5·2739 g Benzol geschmolzen. Die Schmelzwärme ist also 160·57 : 5·2739

= **30·45** mittl. Kalorien.

Bei einem zweiten Versuche ergab sich die in 1800·0 Sekunden entwickelte Wärmemenge aus 0·4273 g abgeschiedenen Silbers zu 53·08 mittl. Kalorien. Die Menge des hierdurch geschmolzenen Benzols berechnet sich aus der Zunahme des Quecksilbergewichtes 3·1539 g = 0·2322 ccm *Hg* von 5·44° zu 0·2322 : 0·1333 = 1·7420 g Benzol. Die Schmelzwärme ist also 53·08 : 1·7420

= **30·47** mittl. Kalorien.

Bei einem dritten Versuche endlich ergab sich die in 872·8 Sekunden entwickelte Wärmemenge aus der abgeschiedenen Silbermenge 0·5382 zu 62·12 mittl. Kalorien. Die geschmolzene Benzolmenge ent-

sprach 3·8660 g = 0·2846 ccm *Hg* von 5·44° und betrug demnach 0·2846 : 0·1333 = 2·1350 g Benzol. Die Schmelzwärme ist also 65·12 : 2·1350

= **30·50** mittl. Kalorien.

Auch diese Ergebnisse stimmen unter sich recht gut überein, da sie sich voneinander nicht mehr unterscheiden als die drei ersten, im Konstantankalorimeter gewonnenen. Ihr Mittel ist:

**30·48** mittl. Kalorien.

Ein Vergleich mit dem Mittel der drei ersten Schmelzwärmen lehrt, dass bei der Benutzung von Platin als Heizdrahtmaterial etwas mehr Wärme entwickelt wird, wie bei der Anwendung von Konstantan. Der Unterschied beträgt 0·3 %. Daraus ergibt sich, dass der Platinheizdraht eine durchschnittliche Temperatur von 6·39° besass. Diese Selbsterwärmung des Platindrahtes um nur 1° ist überraschend klein und erklärt sich dadurch, dass die Wärmeentwicklung im Heizdraht eine sehr geringe ist. Die Temperatur des Platindrahtes hängt unter sonst gleichen Bedingungen von der Geschwindigkeit der Wärmeabfuhr ab. Wir dürfen, ohne einen grössern Fehler zu begehen, wohl annehmen, dass diese bei Nitrobenzol und bei Essigsäure ebenso gross ist wie beim Benzol, dass also die im Platinkalorimeter beobachteten Schmelzwärmen des Nitrobenzols und der Essigsäure ebenfalls um 0·3 % ausgefallen zu hoch sind.

### Untersuchung des Nitrobenzols.

Das zur Untersuchung gelangende Nitrobenzol wurde aus 2 kg Substanz durch zehnmaliges Umkristallisieren in der beim Benzol beschriebenen Weise gereinigt und schmolz in den letzten Fraktionen bei:

**5·82°** = 278·8 absol.

Zur Bestimmung der Volumenänderung des Nitrobenzols beim Schmelzen wurden 63·835 g Substanz verwendet. Die Ergebnisse der in der Messkugel angestellten Versuche sind in folgender Tabelle enthalten, wobei das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 5·82° zu 13·581 gesetzt wurde.

Tabelle 6.

| Nr. | Gewichtszunahme des *Hg* | Volumenänderung für 1 g |
|---|---|---|
| 1 | 70·402 g | 0·0812 ccm |
| 2 | 69·718 „ | 0·0804 „ |
| 3 | 70·140 „ | 0·0809 „ |

Der grösste Unterschied dieser drei Werte beträgt 1 % und das

Mittel ist 0·0808 ccm. Die Volumenzunahme, die 1 g Nitrobenzol beim Schmelzen erfährt, ist also:

**0·0808** ccm.

Bei einem Versuche, der im Kalorimetergefäss zur Prüfung des darin luftfrei gemachten Nitrobenzols angestellt wurde, ergab sich die Volumenänderung zu 0·0802 ccm, nur um ein geringes kleiner als der obere Wert.

Bei der Schmelzwärmebestimmung, die bei 5·82° vorgenommen wurde, betrug der Widerstand des Platinheizdrahtes 2·7455 internat. Ohm. Die Ergebnisse von drei Versuchen sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 7.

| Nr. | Zeit | Abgeschied. *Ag* | Intensität | Wärmemenge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1282·2 | 0·6982 g | 0·4871 *A* | 199·09 mittl. Kal. |
| 2 | 1502·0 | 0·4116 „ | 0·2451 „ | 59·10 „ „ |
| 3 | 1822·8 | 0·7787 „ | 0·3821 „ | 174·30 „ „ |

| Quecksilberzunahme | Nitrobenzol, geschmolz. | Schmelzwärme |
|---|---|---|
| 9·7030 g | 8·8412 g | 22·52 mittl. Kal. |
| 2·8659 „ | 2·6230 „ | 22·53 „ „ |
| 8·4856 „ | 7·7322 „ | 22·54 „ „ |

Die Übereinstimmung beträgt 0·1 %. Zum Schmelzen von 1 g Nitrobenzol sind demnach bei 5·82° 22·53 mittl. Kalorien erforderlich. Korrigieren wir diesen Wert noch in der beim Benzol dargelegten Weise und aus den dort angeführten Gründen um 0·3 %, so erhalten wir die Schmelzwärme:

**22·46** mittl. Kalorien.

### Untersuchung der Essigsäure.

Der Schmelzpunkt der in derselben Weise wie beim Benzol und Nitrobenzol umkristallisierten Essigsäure wurde zu:

**16·54° = 289·54°** absol.

bestimmt.

Die Volumenänderung beim Schmelzen wurde an $68·28_2$ g Essigsäure festgestellt und ergab folgende Tabelle, wobei das spez. Gewicht des Quecksilbers bei 16·54° zu 13·555 angenommen wurde.

Tabelle 8.

| Nr. | Gewichtszunahme des *Hg* | Volumenänderung für 1 g |
|---|---|---|
| 1 | $146·04_3$ g | 0·1578 ccm |
| 2 | $146·32_5$ „ | 0·1581 „ |
| 3 | $145·77_3$ „ | 0·1575 „ |

Diese drei Werte weichen um 0·4% voneinander ab. Die Volumenzunahme, welche 1 g Essigsäure beim Schmelzen erfährt, ist demnach:

**0·1578** ccm,

in guter Übereinstimmung mit dem de Visserschen Werte 0·1595. Ein Kontrollversuch im Kalorimetergefäss ergab den Wert 0·1568 ccm.

Bei der Schmelzwärmebestimmung wurde der Widerstand des Platindrahtes bei 16·54° zu $2·837_4$ internat. Ohm angenommen. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche.

Tabelle 9.

| Nr. | Zeit | Abgesch. $Ag$ | Intensität | Wärmemenge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 738·4 | 0·6847 g | 0·8294 $A$ | 343·78 mittl. Kalorie |
| 2 | 1830·0 | 0·4312 „ | 0·2107 „ | 54·98 „ „ |
| 3 | 1572·8 | 0·5835 „ | 0·3318 „ | 117·19 „ „ |

| Quecksilberzunahme | Essigsäure geschmolz. | Schmelzwärme |
|---|---|---|
| 16·1750 g | 7·4817 g | 45·95 mittl. Kalorie |
| 2·5828 „ | 1·1947 „ | 46.02 „ „ |
| 5·5172 „ | 2·5520 „ | 45·92 „ „ |

Die Übereinstimmung beträgt 0·22%. Zum Schmelzen von 1 g kristallisierter Essigsäure sind also bei der Schmelztemperatur 16·54°, 45·96 mittl. Kalorien oder nach Anbringung der Korrektur von 0·3%

**45·82** mittl. Kalorien

erforderlich.

Zwei Versuche, die mit reinstem Wasser angestellt worden waren, um die Volumenänderung und die Wärmetönung beim Schmelzen des Eises festzustellen, schlugen leider vollständig fehl. Das ausgekochte Wasser erstarrte bei sehr vorsichtigem, tieferem Abkühlen zu einer prachtvoll klaren, völlig homogenen Kristallkugel, zersprengte dann aber jedesmal den Apparat.

### Schluss.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 10.

| Substanz | Schmelztemperatur | Schmelzwärme | Volumenänderung beim Schmelzen |
|---|---|---|---|
| Benzol | 5·44° | 30·39 . $\frac{\text{mittl. Kal.}}{\text{g}}$ | 0·1333 $\frac{\text{ccm}}{\text{g}}$ |
| Nitrobenzol | 5·82 | 22·46 „ | 0·0808 „ |
| Essigsäure | 10·54 | 45·82 „ | 0·1578 „ |

Diese Werte der Schmelzwärme dürften wohl auf 0·2% sicher sein.

Mit diesen Werten lassen sich die molekularen Schmelzpunktserniedrigungen $\Delta$ dieser drei Substanzen nach der van 't Hoffschen Gleichung:

$$\Delta = R \cdot \frac{T^2}{Q}$$

berechnen, in welcher $R = 1{\cdot}985$ der Wert der vorgenannten Gaskonstanten, $T^2$ das Quadrat der absoluten Schmelztemperatur und $Q$ die ermittelte Schmelzwärme für 1 g Substanz ist[1]). Man erhält so folgende Tabelle:

Tabelle 11.

| Substanz | Molekulare Schmelzpunktserniedrigung |
|---|---|
| Benzol | 506·4 |
| Nitrobenzol | 703·1 |
| Essigsäure | 363·2 |

Wir wollen ferner die Abhängigkeit des Schmelzpunktes der drei untersuchten Substanzen von dem darauf lastenden Drucke aus den neuen Schmelzwärmewerten und Schmelztemperaturen berechnen nach der Gleichung[2]):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{Q} \cdot v,$$

wo $v$ die Volumenänderung beim Schmelzen ist.

Für Benzol berechnet sich, wenn der Druck in Atmosphären gemessen wird, der Wert:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{278{\cdot}74 \,.\, 0{\cdot}1333 \,.\, 1014000}{30{\cdot}39 \,.\, 419{\cdot}25 \,.\, 10^5} = 0{\cdot}0295 \ \frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}.$$

Experimentell wurde von Tammann[3]) in guter Übereinstimmung der Wert 0·0283 $\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}$ gefunden.

Für Nitrobenzol berechnet sich:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0242 \ \frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}},$$

während der Versuch 0·0225 ergab.

Bei der Essigsäure endlich ist:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0241 \ \frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}},$$

während de Visser[4]) durch den Versuch 0·02435 fand. Diese Übereinstimmung bis auf 1% ist hervorragend.

Wir wollen ferner noch einige andere thermodynamische Beziehungen an unsern Daten prüfen. Nach Tammann-Nernst gilt in kondensierten Zweiphasensystemen einer Komponente die Gleichung:

[1]) Julius Meyer, Einführung in die Thermodynamik, S. 15.
[2]) Daselbst 125.
[3]) Krist. u. Schmelzen, 84.
[4]) Rec. Trav. Pays.-Bas 12, 101 (1893).

$$c_2 - c_1 = \frac{Q}{T},$$

wo $c_1$ und $c_2$ die spez. Wärmen der beiden Phasen, in unserm Falle also des festen und des flüssigen Zustandes der Substanz sind, wenn die Differenz $c_2 - c_1$ proportional der absoluten Temperatur ist[1]).

Für Essigsäure berechnet sich:

$$c_2 - c_1 = \frac{45{\cdot}82}{289{\cdot}54} = 0{\cdot}158.$$

Die spez. Wärme der festen Essigsäure bestimmte Guillot[2]) bei 4·5° zu 0·627, während die der flüssigen nach Massol und Guillot[3]) bei 16·5° 0·473 ist, so dass sich $c_2 - c_1 = -0{\cdot}154$ ergibt. Indessen sei bemerkt, dass die Daten der französischen Forscher recht zweifelhaft sind, da sich bisher die spez. Wärmen der festen Modifikationen eines Stoffes immer als kleiner erwiesen haben als die der flüssigen.

Für Benzol ergibt sich:

$$c_2 - c_1 = \frac{30{\cdot}39}{278{\cdot}44} = 0{\cdot}109.$$

Die experimentell ermittelten Werte der spez. Wärmen des festen und des flüssigen Benzols zeigen derartige Abweichungen voneinander auf, dass sich eine Bestätigung dieser berechneten Werte nicht erbringen lässt. Nach Ferche[4]) ist $c_1$ bei 5·4° gleich 0·2032 und $c_2$ bei 6° gleich 0·3350, so dass $c_2 - c_1 = 0{\cdot}1328$ wäre. Fischer[5]) wiederum hat $c_1$ zu 0·319 bei 5·30 gefunden, so dass $c_2 - c_1 = 0{\cdot}016$ wäre. Auch die übrigen Werte für die spez. Wärmen lassen erkennen, dass die experimentell gefundenen Zahlen für $c_2 - c_1$ um den berechneten herumschwanken. Nach Dampfdruckmessungen von J. T. Barker[6]) berechnet sich $c_2 - c_1 = 0{\cdot}0878$[7]).

Für Nitrobenzol wäre unter den angegebenen Voraussetzungen:

$$c_2 - c_1 = \frac{22{\cdot}46}{578{\cdot}52} = 0{\cdot}0808.$$

Eine experimentelle Bestätigung dieser Werte fehlt noch.

Es ist ferner unter denselben Voraussetzungen wie bei der Tammann-Nernstschen Formel:

---

[1]) Julius Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 132 (1910).
[2]) Guillot, S. 73, Paris, J. B. Baillière et fils 1895.
[3]) Compt. rend. **121**, 108 (1895).
[4]) Wied. Ann. **44**, 265 (1891).
[5]) Wied. Ann. **28**, 400 (1888).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 235 (1910).
[7]) Julius Meyer, Z. f. Elektroch. [6] **16** (1910).

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_2 - v_1}{c_2 - c_1}.$$

Für Essigsäure erhält man durch Einsetzen der experimentell gefundenen Zahlen den Wert:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{0{\cdot}1578 \cdot 1014000}{0{\cdot}158 \;.419{\cdot}2510^5} = 0{\cdot}0242 \;\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}},$$

in genügender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Werte $0{\cdot}0225 \;\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}$.

Beim Benzol ergibt sich unter Benutzung des unsichern Ferche-schen Wertes für $c_2 - c_1 = 0{\cdot}1328$:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0243 \;\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}},$$

in wenig genügender Übereinstimmung mit dem von Tammann gefundenen experimentellen Werte $0{\cdot}0283 \;\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}$.

Bezeichnet schliesslich $U$ die innere Energie und $A$ die freie Energie eines Systems, das sich aus einer festen und einer flüssigen Phase einer Komponente zusammensetzt, so ist bei dem isothermen Übergange in den stabilern Zustand bei der Temperatur $T$:

$$U = \frac{Q}{2}\left[1 + \left(\frac{T'}{T}\right)^2\right] \text{ und } A = \frac{Q}{2}\left[1 - \left(\frac{T'}{T}\right)^2\right]:$$

wenn die spez. Wärmen beider Phasen beim absoluten Nullpunkte gleich werden, und ihre Differenz sich proportional der absoluten Temperatur ändert und wenn $T'$ die Umwandlungstemperatur ist. Da dies für Essigsäure und Benzol zuzutreffen scheint, soweit dieses aus den bisherigen Beobachtungen und aus den soeben gegebenen Berechnungen zu erkennen möglich ist, so wird für Essigsäure:

$$U = 22{\cdot}91\left[1 + \left(\frac{T'}{278{\cdot}44}\right)^2\right],$$

$$A = 22{\cdot}91\left[1 - \left(\frac{T'}{278{\cdot}44}\right)^2\right].$$

Unterkühlt man daher Essigsäure um $10^0$ auf $T = 268{\cdot}44^0$, so kann man bei der isothermen Überführung von 1 g Substanz in den festen Zustand dabei in maximo Arbeit gewinnen, die 1·5 kal. entspricht.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Kgl. Universität Breslau und im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München ausgeführt. Bei einem Teil der Versuche hatte ich mich der Mitarbeiterschaft des Herrn Nic. v. Peskoff zu erfreuen, dem auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

Berlin, Januar 1910.

# Bücherschau.

**Gmelin-Krauts Handbuch der organischen Chemie.** Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von C. Friedheim. Nach dessen Tode fortgesetzt von F. Peters. 55. bis 107. Lieferung. Heidelberg, C. Winter. 1908—1909. Subskriptionspreis M. 1.80, Einzelpreis M. 2.— für die Lieferung.

Bis zur 106. Lieferung hat noch als Herausgeber C. Friedheim gezeichnet, dessen frühen Tod wir dann beklagen mussten. Inzwischen ist bereits als sein Nachfolger Franz Peters von der Berliner Bergakademie eingetreten, so dass wir sicher sein können, dass das Werk regelmässig und in dem frühern konservativen Sinne fortgesetzt werden wird. Der bewährten Verlagshandlung gebührt der volle Dank der zahlreichen Abnehmer, dass sie trotz der an sich grossen Schwierigkeiten und trotz jenes wesentlichen Verlustes das umfangreiche und wichtige Werk so ausgiebig gefördert hat, dass man mit Vertrauen auf seine Durchführung wird rechnen können. Denn die Übersicht des bereits Bearbeiteten lässt erkennen, dass die vier ersten Bände in ihren neun Abteilungen fast vollkommen erledigt sind; der fünfte ist es etwa zur Hälfte, und nur der sechste, die seltenen Erden enthaltende steht noch ganz aus. So kann das Nachschlagewerk bereits in seiner gegenwärtigen Gestalt fast in allen wichtigern Fällen Auskunft erteilen. *W. O.*

---

**Die Terpene und Kampferarten** von K. Bartelt. VIII + 392 S. Heidelberg, C. Winter, 1908. Preis M. 10.—.

Dieses Buch gehört zu den bereits in der Chemie sehr zahlreich gewordenen literarischen Hilfsmitteln, die aufzutreten pflegen, sobald ein gewisses Gebiet einen bestimmten, nicht mehr leicht übersehbaren Umfang erreicht hat, ohne noch in den regelmässigen Bestand der Lehrbücher übergegangen zu sein. Alsdann wird von fleissiger Hand nach einem möglichst einfachen und durchsichtigen Schema die vorhandene Literatur zusammengetragen und, soweit möglich, geordnet. Die nachfolgenden Mitarbeiter haben es dann sehr viel leichter als bisher, sich über das Verhältnis ihrer eigenen Forschungen zu denen der Mitstrebenden zu orientieren, und das Ziel aller Kulturarbeit, die Ersparnis von freier Energie wird an seiner Stelle erreicht. Die Aufgabe, welche der Verfasser zu lösen hat, ist bei solchen Arbeiten nicht eben sehr persönlich: Gewissenhaftigkeit im Sammeln und Übersichtlichkeit der Ordnung ist so gut wie alles, was man von ihm verlangen kann.

Das vorliegende Werk scheint, soweit der Berichterstatter urteilen kann, solchen Anforderungen im Hauptteil zu entsprechen. Die allgemeine Einleitung hätte besser fortbleiben können; insbesondere bedurfte es schwerlich einer Darlegung über die Molekularrefraktion, die ausserdem recht mangelhaft ausgefallen ist, wie man S. 4 nicht ohne einen kleinen Schrecken bemerkt. Indessen geht von S. 7 ab die Berichterstattung im üblichen Zentralblattstil an, und der Organiker kann sich auf wohlvertrautem Boden bewegen. *W. O.*

---

Am 14. März 1910 verschied im 78. Lebensjahre

# HANS LANDOLT.

Für die Stöchiometrie der optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen sind seine Forschungen grundlegend gewesen; uns allen gab er ein Vorbild exaktester Arbeit.

# Photo-Voltaketten mit Urano- und Uranylsulfat.

Von

**Nicolay Titlestad.**

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 10.)

## Einleitung.

Nachfolgende Arbeit betrifft eine eingehende Untersuchung der von Prof. Baur[1]) entdeckten Einwirkung des Lichtes auf Urano-Uranylsulfatlösungen, welche mit Hilfe der elektrometrischen Methode erkennbar wird. Unter chemisch lichtempfindlichen Stoffen haben wir solche zu verstehen, deren chemisches Potential im Licht eine Änderung erfährt. Treten solche lichtempfindliche Stoffe in elektromotorisch wirksamen Systemen auf, so lässt sich die Änderung des thermodynamischen Potentials im Licht durch eine entsprechende Änderung des elektrochemischen Potentials verfolgen. Wo diese Methode anwendbar ist, hat sie den grossen Vorteil, dass wir die Wirkungen des Lichtes im reaktionslosen Zustande untersuchen können.

Die Komplikationen, welche bei photochemischen Reaktionen durch den stofflichen Umsatz während der Bestrahlung hervorgerufen werden, fallen hier vollkommen fort. In der Tat hat die folgende Untersuchung gezeigt, dass auf diesem Wege ein eindringenderes Studium der photochemichen Gesetze möglich ist, als durch Messung von Reaktionsgeschwindigkeit und selbst von Gleichgewichtsverschiebungen im Licht.

Der Gang der Untersuchung war der, zunächst die Dunkelpotentiale der Lösungen von Urano-Uranylsulfat genau kennen zu lernen, und hierauf alle die Einflüsse zu studieren, welche bei der Potentialänderung im Licht zu Geltung kommen. Als solche treten auf: die Lichtstärke, die Temperatur, die Zusammensetzung der Lösung, ihre Konzentration, der Einfluss der Elektrode und die Form der Belichtungszelle, derjenige der Wellenlänge des Lichtes, der Zusammenhang mit der Absorptionskurve der Sulfate des Urans, und vor allem der zeitliche Verlauf der Erscheinung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908).

# I. Teil.

## Die Dunkelpotentiale der Urano-Uranylsulfatlösungen.

### Herstellung der Lösungen.

#### 1. Uranosulfat.

Uransäure, $UO_3$, wurde im Porzellantiegel geglüht, wodurch es in das grüne Oxyd, $U_3O_8$, überging. Durch Behandeln dieses Oxydes mit etwas mehr als die berechnete Menge konz. $H_2SO_4$ entstand ein grüner Brei, der, in Wasser gegossen, sich mit grünlichgelber Farbe zu Urano-Uranylsulfat auflöst.

Um aus dieser Lösung das Uranosulfat zu erhalten, wurde dieselbe eingedampft, wodurch das schwerer lösliche Uranosulfat ausfallen sollte. Dabei fiel aber statt des kristallisierten Uranosulfates ein blassgrünes Salz aus, welches schwer in Lösung zu bringen ist. Das kristallisierte Uranosulfat lässt sich nur so gewinnen, dass man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lässt. Um rascher zum Ziel zu kommen, wurde die Lösung an Platinelektroden mit Tondiaphragma elektrolytisch reduziert.

Die Elektrolyse wurde so geleitet, dass an der Kathode schwache Wasserstoffentwicklung entstand. Nach vollzogener Reduktion wurde die Lösung in einer vor Licht geschützten und mit einer Bürette versehenen Flasche unter einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt und analysiert.

#### 2. Uranylsulfat.

Die Uranylsulfatlösung wurde durch Auflösen einer bestimmten Menge Uranylsulfat (Kahlbaum) in titrierter Schwefelsäure erhalten und in einer Vorratsflasche mit Bürette wie die Uranosulfatlösung nur ohne Wasserstoffpression aufbewahrt. Die Schwefelsäure wurde so bemessen, dass die Konzentration derselben gleich der der Uranosulfatlösung wurde.

### Analyse der Lösungen.

Uranosulfat lässt sich mit Kaliumpermanganat leicht titrieren nach:

$$5\,U(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 2\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 5\,UO_2SO_4,$$

also: 1000 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4 \rightarrow \frac{U}{20} = 11{\cdot}925\,\text{g}\ U.$

Es wurden auf 5 ccm Uranosulfatlösung 10·1 ccm $KMnO_4$ verbraucht. Demnach enthielt die Lösung im Liter 38·40 g $U^{IV}$.

Dass die Lösung keine nachweisbaren Mengen von Uranylsulfat enthielt, wurde durch die unten erwähnte Methode von Pullmann nachgewiesen.

Um die Uranylsulfatlösung zu analysieren, wurde zuerst versucht, sie durch Zink und Schwefelsäure, nach dem Verfahren von Zimmermann[1]), zu reduzieren und dann mit Permanganat zu titrieren. Da hierdurch keine übereinstimmenden Resultate erhalten wurden, so wurde zunächst der Gehalt an Uranylsulfat durch gewichtsanalytische Bestimmung ermittelt.

7·5 ccm Lösung wurden mit 150 ccm chlorammoniumhaltigem Wasser verdünnt, mit Ammoniak gefällt und das mit $NH_4Cl$-haltigem Wasser gewaschene und abfiltrierte Ammoniumuranat getrocknet und durch Glühen in $U_3O_8$ übergeführt.

Zwei Analysen ergaben in 7·5 ccm: 0·2995 und 0·2992 g $U_3O_8$.

Demnach enthält die Lösung im Liter: 33·9 g $U^{VI}$.

Später gelang es auch, die Uranylsulfatlösung durch eine von Pullmann[2]) ausgearbeitete Titrationsmethode zu bestimmen:

Es wurden 5 ccm Uranylsulfat mit 100—120 ccm verdünnter Schwefelsäure (enthaltend $^1/_6$—$^1/_7$ des Volumens an freier Schwefelsäure) und amalgamiertem Zink gekocht, bis die Lösung olivengrün (bzw. bräunlich) wurde. Dabei geht das Uranylsulfat in Uranosulfat (Grün) und schliesslich in eine noch tiefere Oxydationsstufe (wahrscheinlich ein braunes Sulfat des dreiwertigen Urans) über.

Dies niedere Oxyd wird durch Luft leicht oxydiert, während das Uranosulfat ziemlich beständig ist[3]). Diese Überreduktion ist die Ursache der nicht übereinstimmenden Resultate nach Zimmermanns Verfahren. Kern[4]) und Zimmermann[5]) haben indessen keine Überreduktion bemerkt.

Um nun die Lösung zu reoxydieren, wird sie durch Glaswolle drei- bis viermal umgegossen und dann titriert. Es wurden dabei verbraucht: 14·7 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$, was mit den gewichtsanalytischen Werten übereinstimmt.

Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat bestimmt. Da aber das Baryum mit dem Uran komplexe Verbindungen bildet, musste letztere als Ammoniumuranat erst ausgefällt werden.

---

[1]) Lieb. Ann. **213**, 303.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 113 (1903).

[3]) Zimmermann, loc. cit.

[4]) Amer. Chem. Soc. **23**, 716.

[5]) Loc. cit.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure ergab sich so nach Abzug der an Uran gebundenen zu 70·0 g im Liter für die Uranosulfatlösung.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure in der Uranylsulfatlösung war, wie schon erwähnt, von demselben Betrage.

### Messung.

Dieselbe erfolge in üblicher Weise gegen die Zehntelnormal-Kalomelelektrode unter Bezug auf das Westonsche Normalelement nach der Kompensationsmethode unter Verwendung eines empfindlichen Galvanometers und eines Gefällsdrahtes von 2 m Länge, auf dem 1 mm gleich 1 Millivolt Spannungsabfall war. Die zu messenden Urano-Uranylsulfatlösungen wurden in bestimmten Mengen aus Büretten in den einen Schenkel eines U-Gefässes mit Hahn hineingelassen. Durch den Stopfen waren in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden eingeführt, von denen die eine blank war und die andere platiniert. Als blanke Elektroden diente sowohl Blech wie Netz, während die platinierten nur aus Blech waren.

In dem zweiten Schenkel des U-Gefässes wurde als Zwischenelektrolyt, wie Bjerrum[1]) vorgeschlagen hat, eine gesättigte 3·5-norm. $KCl$-Lösung verwendet, um die Flüssigkeitspotentiale aufzuheben. Um Konvektion möglichst auszuschliessen, wurde die Bohrung des Glasstopfens durch Filtrierpapier zugestopft.

Da die Potentialeinstellung sehr von der Vorbehandlung der Elektroden abhängt, so wurden diese nach dem Reinigen mit $K_2Cr_2O_7$ und konz. $H_2SO_4$ längere Zeit kathodisch polarisiert und darauf in einer Lösung von Ferro-Ferrichlorid gebadet. Auch Ausglühen ist vorteilhaft. Trotzdem mehrere Autoren das Glühen der Elektroden abraten, so hat sich dies doch bewährt, wenn die Elektroden durch rasches Hineintauchen in die zu messende Lösung abgekühlt wurden.

Elektroden, welche schon zu Messungen gedient hatten, wurden in Urano-Uranylsulfatlösung gebadet und dann für die nächste Messung verwendet.

Die Elektrodengefässe wurden vollständig mit Stanniol umwickelt, um die Lösungen und Elektroden dauernd im Dunkeln zu halten.

Nach Zimmermanns[2]) Angaben sollte Uransulfat gegen die Luft ziemlich beständig sein, und eine Ausschliessung derselben bei der Potentialmessung wurde daher zunächst nicht für nötig gehalten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

[2]) Lieb. Ann. **213**, 303.

Die folgende Tabelle 1 zeigt das Resultat dieser Messung. Die Zahlen bezeichnen Millimeter Brückendraht oder angenähert die Anzahl Millivolts, um welche die Lösung positiver ist, wie die Normalelektrode. *Pl* bezeichnet die platinierte, *Bl* die blanke Elektrode.

Tabelle 1.

| | *Tle* $U^{VI}$ | *Tle* $U^{IV}$ | 23. Okt. | | 24. Okt. | | 26. Okt. | | 28. Okt. | | 2. Nov. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* |
| I | 90 | 10 | 127 | 187 | 145 | 202 | 588 | 596 | 614 | 614 | 644 | 654 | 639 | 649 |
| II | 70 | 30 | 178 | 135 | 297 | 325 | 599 | 599 | 606 | 606 | 630 | 633 | 630 | 633 |
| III | 50 | 50 | 95 | 197 | 94 | 195 | 98 | 202 | 98 | 193 | 108 | 199 | 113 | 168 |
| IV | 30 | 70 | 87 | 192 | 92 | 212 | 95 | 203 | 93 | 212 | 100 | 179 | 101 | 136 |
| V | 10 | 90 | 61 | 123 | 67 | 157 | 72 | 180 | 75 | 156 | 79 | 115 | 82 | 95 |

Man sieht hieraus das stetige Steigen der Potentiale nach der positivern Seite, welche eine Oxydation vermuten lässt, die auch nachstehende Analysen bestätigen.

| | Verbrauch in ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ auf 5 ccm | Verbrauch, wenn keine Oxydation stattgefunden hätte |
|---|---|---|
| I | 0·05 | 1·7 |
| II | 0·1 | 5·15 |
| III | 6 | 8·6 |
| IV | 9 | 12·0 |
| V | 12·2 | 15·5 |

Ausserdem zeigen die Elektroden einen verschiedenen Gang. Die blanken Elektroden zeigen höhere Potentiale als die platinierten. Es war durch Kurzschliessen nicht möglich, die Elektroden auf dasselbe Potential zu bringen. Die letzte Kolonne gibt die Potentiale nach eintägigem Kurzschliessen an.

Als nun durch Überleiten von Kohlensäure über die Elektrodenlösungen die Luft ausgeschlossen wurde, war der Gang der Potentiale zwar geringer, aber nicht beseitigt. Auch Überschichten der Lösungen mit Paraffinöl und Überleiten von Kohlensäure half nicht weiter. Zudem verblieb der Unterschied der blanken gegen die platinierten Elektroden. Ersatz derselben durch Drahtnetzelektroden änderte nichts daran; Tabelle 2 gibt einige Messungen derart wieder. *D* heisst Drahtnetz.

Tabelle 2.

| | 2. Dezember | | 4. Dezember | | 7. Dezember | | 11. Dezember | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* |
| I | 116 | 87 | 59 | 65 | 92 | 115 | 604 | 404 |
| II | 52 | 66 | 62 | 92 | 72 | 92 | 111 | 141 |
| III | 46 | 51 | 48 | 60 | 52 | 70 | 84 | 114 |

Danach blieb nichts übrig, als nach einem oxydativen Einfluss in den Lösungen selbst zu suchen. Da mit steigendem Uranylgehalte die Oxydation am grössten war, so musste derselbe im Uranylsulfat enthalten sein.

Alsbald stellte sich nun heraus, dass das benutzte Kahlbaumsche Präparat beträchtliche Mengen Salpetersäure enthielt.

Um es davon zu befreien, wurde die Lösung des Salzes elektrolytisch zu Uranosalz reduziert, wobei das Nitration in unschädliches Ammoniumion übergeht. Ich gewann so eine übersättigte Uranosulfatlösung, aus der nach einiger Zeit eine schöne Kristallisation des tiefgrünen Uranosulfates: $U(SO_4)_2 . 8 H_2O$ anschoss.

Ein Teil dieses Salzes wurde in normaler Schwefelsäure $^1/_{10}$-mol. gelöst. Diese Uranolösung wurde zu den folgenden Potentialmessungen benutzt, nachdem sich gezeigt hatte, dass die frühere, etwa $^1/_7$-molare Lösung übersättigt war.

Ein anderer Teil des Uranosalzes wurde in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch oxydiert und die gewonnene Uranylsulfatlösung $^1/_{10}$-mol. an Uran und normal an Schwefelsäure gemacht.

Die Analysen der beiden Standardlösungen, nach den zuvor beschriebenen Methoden ausgeführt, ergaben:

| | Vor Red. mit *Zn* | Nach Red. mit *Zn* |
|---|---|---|
| 10 ccm Uranylsulfat verbrauchen | 0 ccm | 20·4 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ |
| 10 ccm Uranosulfat verbrauchen | 20·3 ccm | 20·7 ccm „ |

Die aus diesen Lösungen hergestellten Mischungen I bis V (vgl. Tabelle 1), die im Elektrodengefäss durch Überschichten mit Paraffinöl vor Luft und durch Einwickeln in Stanniol vor Licht geschützt waren, gaben nunmehr die Potentiale der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Die Zahlen geben mm Brückendraht an. 1 mm entspricht 1 Millivolt.
*Pl* = platiniert. *D* = Drahtnetz.

| | 29. Jan. | | 30. Jan. | | 1. Febr. | | 3. Febr. | | 4. Febr. | | 6. Febr. | | 15. Feb. | | 20. Feb. | | 26. Feb. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischg.: | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* |
| I | 72 | 72 | 69 | 68 | 68 | 62 | 70 | 70 | 71 | 71 | 67 | 67 | 74 | 74 | 70 | 70 | 73 | 73 |
| II | 0 | 16 | 33 | 37 | 17 | 7 | 50 | 49 | 54 | 53 | 46 | 46 | 46 | 48 | 51 | 50 | 56 | 55 |
| III | 16 | 15 | 30 | 30 | 33 | 32 | 36 | 36 | 37 | 37 | 35 | 35 | 42 | 42 | 39 | 39 | 41 | 41 |
| IV | − 10 | − 10 | 27 | 12 | 28 | 1 | 29 | 28 | 31 | 31 | 27 | 27 | 32 | 29 | 40 | 29 | 31 | 31 |
| V | + 7 | + 2 | 12 | 12 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 13 | 13 | 16 | 16 | 14 | 14 | 14 | 14 |

Die Elektroden nehmen erst nach einigen Tagen das richtige Potential an, und an der allerdings geringen, steigenden Tendenz der Elektroden erkennt man, dass immer noch eine wenn auch langsame Oxydation vor sich geht.

Das Paraffinöl schützt also nicht vollkommen vor Oxydation. Wesentlich aber ist, dass die Diskrepanz zwischen den Anzeigen der verschiedenen Elektrodengattungen jetzt verschwunden ist. Offenbar rührte dieselbe nur von dem störenden Einflusse der Salpetersäure her, der sich, wie man jetzt erkennt, bemerkenswerterweise namentlich an den blanken Elektroden zur Geltung bringt.

Da die Oxydation sehr gering ist, so kann aus diesen Messungen das Potential mit hinreichend grosser Genauigkeit entnommen werden, wenn die Lösungen hinterher analysiert werden, was hier auch geschah.

Die Analysen am 26. Februar ergaben auf 10 ccm Lösung ausgedrückt, in ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$:

| | Vor der Reduktion | Nach Reduktion |
|---|---|---|
| I | 1·3 | 20·2 |
| II | 4·2 | 20·2 |
| III | 8 | 20·0 |
| IV | 12 | 20·2 |
| V | | Misslang |

Um auch die Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure zu untersuchen, wurden Mischungen in zwei- und zehnfacher Verdünnung hergestellt und gemessen. Wie zu erwarten war, ist das Potential um so negativer, je grösser die Verdünnung ist (Tabelle 4). Die Potentiale sind konstant und für die verschiedenen Elektroden übereinstimmend mit Ausnahme der platinierten von XII und der blanken von XIII. Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten war nicht festzustellen.

Tabelle 4.

100 mm Brückendraht entsprechen 104 Millivolt.

| Nummer der Mischung | Mischungsverhältnis $UO_2'' : U'''$ | Verdünnung | 8. März | | 9. März | | 10. März | | 12. März | | 13. März | | 15. März | | 18. März | | 23. März | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* | *Pl* | *Bl* |
| VI | $^{75}/_{25}$ | 2 | 14 | 10 | 18 | 17 | 19 | 18 | 18 | 17 | 18 | 18 | | | | | | |
| VII | $^{50}/_{50}$ | 2 | −15 | 2 | 2 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | | | | | | |
| VIII | $^{25}/_{75}$ | 2 | − 8 | −10 | − 7 | − 8 | − 7 | − 6 | − 6 | − 7 | 5 | − 5 | | | | | | |
| IX | $^{90}/_{10}$ | 10 | −35 | −35 | −36 | −36 | −36 | −36 | −38 | −38 | −37 | −37 | −40 | −40 | −38 | −38 | | |
| X | $^{70}/_{30}$ | 10 | −61 | −55 | −59 | −56 | −58 | −56 | −57 | −57 | −55 | −55 | −55 | −55 | −55 | −55 | | |
| XI | $^{50}/_{5}$ | 10 | −63 | −63 | −63 | −63 | −63 | −63 | −64 | −64 | −62 | −62 | −62 | −62 | −62 | −62 | | |
| XII | $^{30}/_{70}$ | 10 | −66 | −69 | −64 | −70 | −60 | −71 | −56 | −72 | −81 | −71 | −53 | −71 | −51 | −72 | −46 | −70 |
| XIII | $^{10}/_{90}$ | 10 | −97 | −26 | −93 | −27 | −88 | −27 | −85 | −30 | −84 | −33 | −81 | −33 | −81 | −37 | −83 | −47 |

Nach beendeter Messung wurden die Lösungen analysiert; sie ergaben in ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$ auf 10 ccm Lösung:

| | Vor der Reduktion | Nach Reduktion |
|---|---|---|
| VI | 4·7 | 20·2 |
| VII | 9·4 | 20·0 |
| VIII | 14·1 | 20·2 |

und in ccm $^1/_{40}$-norm. $KMnO_4$ auf 10 ccm Lösung:

| | Vor der Reduktion | Nach Reduktion |
|---|---|---|
| IX | 1·7 | 19·7 |
| X | 4·8 | 18·8 |
| XI | 8·3 | 18·7 |
| XII | 11·1 | 18·8 |
| XIII | 14·1 | 18·0 |

Das Gesamtergebnis der Messungen enthält Tabelle 5.

Die zwei ersten Reihen geben an die Anzahl ccm der Ausgangslösungen in 40 ccm Mischung. Die drei nächsten Reihen geben die Konzentrationen nach Schluss der Potentialmessung an, die sechste gibt den Potentialunterschied gegenüber der benutzten Normalelektrode an. Die Werte sind gebildet als Mittel aus den drei bis vier letzten Messungen. Tabelle 3 gab direkt die Werte. Die aus der Tabelle 4 entnommenen Werte sind mit dem Faktor 1·04 multipliziert. Für die Zusammen-

Tabelle 5.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nummer der Mischung | $UO_2SO_4$ in ccm | $U(SO_4)_2$ in ccm | Millimole $UO_2SO_4$ pro Lit. | Millimole $U(SO_4)_2$ pro Lit. | Millimole $^1/_2$ $H_2SO_4$ pro Lit. | Potent. gegen d. $^1/_{10}$ N.E. i. Milliv. | $\pi$ gemessen auf $H_2$-Elekt. b. | $\varepsilon$ berech. |
| I | 36 | 4 | 97 | 6 | 1010 | 73 | 0·408 | 0·404 |
| II | 28 | 12 | 82 | 22 | 1018 | 55 | 0·390 | 0·404 |
| III | 20 | 20 | 62 | 41 | 1018 | 41 | 0·376 | 0·401 |
| IV | 12 | 28 | 42 | 62 | 1018 | 31 | 0·366 | 0·401 |
| V | 4 | 36 | | | 1000 | 13 | 0·348 | 0·405 [1] |
| VI | 15 | 5 | 40 | 12 | 502 | 18 | 0·353 | 0·402 |
| VII | 10 | 10 | 27 | 24 | 502 | 6 | 0·341 | 0·404 |
| VIII | 5 | 15 | 16 | 36 | 504 | — 6 | 0·321 | 0·202 |
| IX | 3·6 | 4 | 9·3 | 0·9 | 100 | — 40 | 0·295 | 0·406 |
| X | 2·8 | 1·2 | 7·2 | 2·5 | 101 | — 57 | 0·278 | 0·405 |
| XI | 2·0 | 2·0 | 5·4 | 4·2 | 101 | — 64 | 0·271 | 0·406 |
| XII | 1·2 | 2·8 | 3·4 | 5·7 | 102 | — 74 | 0·261 | 0·405 |
| XIII | 0·4 | 3·6 | 2·0 | 7·3 | 102 | — 85 | 0·250 | 0·404 |

$$\varepsilon = 0{\cdot}404 \pm 0{\cdot}012 \text{ V.}$$

[1]) Da hier die Analyse misslungen war, so wurde $\varepsilon$ aus den Anfangskonzentrationen und dem mittlern Potential berechnet.

setzungen XII und XIII wurden die Werte an den konstanten Elektroden verwendet, die auch die systematisch brauchbaren sind.

Die siebente Reihe gibt das Potential $\pi$ auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet an, und endlich die letzte den Wert des elektrolytischen Potentials $\varepsilon$ der Urano-Uranylelektrode.

$\varepsilon$ folgt auf Grund der Elektrodengleichung:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O + 2F,$$

aus der Formel:

$$\pi = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(UO_2^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})^4}{(U^{\cdot\cdot\cdot\cdot})} = \varepsilon + 0{\cdot}028 \log \frac{(UO_2^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})^4}{(U^{\cdot\cdot\cdot\cdot})}.$$

Die Zeichen in Klammern bedeuten die Ionenkonzentrationen.

Da bei der Oxydation der Gehalt an freier Schwefelsäure geändert wird:

$$U(SO_4)_2 + H_2O + O = UO_2SO_4 + H_2SO_4,$$

so wurde die durch die Oxydation beim Stehen in den Potentialgefässen entstandene Schwefelsäure auch berücksichtigt und in Spalte 5 zu dem ursprünglichen Schwefelsäuregehalt der Lösung hinzugezählt. Gemäss obiger Gleichung entspricht ein Umsatz von 1 Mol Uransulfat 1 Mol $H_2SO_4$.

Die Dissociationsgrade des Uranyl- und Uranosulfates wurden als gleich betrachtet und demgemäss in die Formel für die Ionenkonzentrationen die Gesamtkonzentrationen aus Spalte 3 und 4 eingesetzt.

Als Wasserstoffionkonzentrationen wurden, nach der Rechnung von R. Luther und Michie[1]) angenommen:

| | | |
|---|---|---|
| in 1-norm. | $H_2SO_4$ | 0·538 |
| in 2-norm. | „ | 0·278 |
| in $^1/_{10}$-norm. | „ | 0·0611. |

Die Übereinstimmung mit der Formel ist eine vollständige. Besonders bemerkenswert ist, dass, nachdem die störende Salpetersäure beseitigt war, alle Elektroden, die platinierten sowohl wie die blanken und die Netzelektroden, übereinstimmende Potentiale anzeigten, worin die Gewähr liegt, dass die gemessenen Potentiale die richtigen, nämlich umkehrbaren und von der Elektrode unabhängigen Potentiale des Oxydations-Reduktionsvorganges sind.

Wegen der Übereinstimmung der verschiedenen Elektrodenarten übertreffen meine Messungen diejenigen von Luther und Michie, die in der eben erwähnten Arbeit publiziert wurden, während ich gerade mit den im vorhergehenden mitgeteilten Messungen beschäftigt

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 828 (1908) und R. Luther, ebenda **13**, 294 (1907).

war. Luther und Michie haben an glatten Elektroden keine stimmenden Resultate bekommen; dagegen folgten ihre Messungen an platinierten Elektroden in weitem Umfange der Elektrodenformel so genau wie die meinigen. Eine kleine Abweichung im Werte der Konstanten wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

### Unregelmässigkeiten und Einfluss der Belichtung.

Es wurden bei den Messungen der Urano-Uranylpotentiale öfters kleine Unregelmässigkeiten bemerkt. Auf Temperaturschwankungen konnten sie nicht zurückgeführt werden, da der Temperaturkoeffizient nach E. Baur[1]) nur 0·0002 V. pro Grad beträgt. Meistens konnte aber festgestellt werden, dass die Schwankungen von Belichtung herrührten, so z. B. bei VI und IV am 1. Febr. in Tabelle 3, wo die Stanniolhülle an einzelnen Stellen Risse hatte. Sowie die Lösungen, nach dem Ausbessern, wieder vollkommen verdunkelt waren, zeigten die Elektroden wieder richtige Potentiale.

Die Elektrodengefässe wurden später auch absichtlich dem Lichte ausgesetzt. Es zeigte sich dabei, dass die Potentiale nach der negativen Seite verschoben werden.

Der Effekt war, wie Tabelle 6 zeigt, am grössten an den blanken Elektroden und in den Lösungen mit dem grössten Uranylgehalt.

Tabelle 6.

| | 17./2 12 Uhr V. Dunkel | | 17./2 5 Uhr N. von 12 Uhr diffus belichtet | | 17./2. 6 Uhr N. von 5 Uhr N. verdunkelt | | 16./2. Dunkel | | 19./2. Dunkel | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Pl* | *D* | *Pl* | *Pl* | *D* | *Pl* | *Pl* | *D* | *Pl* | *D* |
| I | 73 | 73 | 26 | 22 | 29 | 46 | 73 | 69 | 71 | 71 |
| II | 44 | 46 | 5 | — 3 | 26 | 26 | 33 | 37 | 50 | 49 |
| III | 42 | 40 | 15 | 1 | 36 | 28 | 40 | 35 | 40 | 39 |
| IV | 28 | 26 | 10 | — 2 | 16 | 8 | 25 | 23 | 30 | 30 |
| V | 16 | 16 | + 2 | — 1 | 6 | 3 | 12 | 13 | 14 | 14 |

Das unregelmässige Verhalten der platinierten Elektrode in XII und den blanken in XIII konnte nicht durch Licht verursacht sein, da die Abweichungen nach der positiven Seite lagen. Es wurde aber versucht, durch Belichten das Potential in negativer Richtung zu verschieben. In der Sonne exponiert, fielen auch die Potentiale um

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 692 (1908); Luther und Michie (Z. f. Elektroch. **14**, 828) finden im Maximum 0·5 M.V. pro Grad.

ca. 80 bis 100 Millivolt, nach dem Verdunkeln aber gingen alle Elektroden auf ihre Anfangswerte zurück.

Wie Baur[1]) gezeigt hat, und wie es auch meine Versuche zeigen, ist der Einfluss des Lichtes auf das Potential von Uransalzlösungen beträchtlich und leicht zu erkennen. Merkwürdig ist es nun, dass Luther und Michie[2]) in der erwähnten, inzwischen erschienenen Arbeit über: „Das elektromotorische Verhalten von Urano-Uranylgemengen", diese Lichtempfindlichkeit nicht aufgefunden haben, obwohl sie danach suchten. Luther und Michie waren zunächst der Ansicht, dass diese verschiedenen Befunde gegenüber dem Baurs vielleicht in der verschiedenen Gestalt der Gefässe oder der Konzentrationen der Lösungen begründet sein könnte. Baur hatte planparallele Tröge angewendet, in denen die zu belichtenden Elektroden durch Glaswürfel an die belichtete Vorderwand gedrückt wurden.

Dass aber weder die Gestalt der Gefässe, noch die Konzentration der Grund sein kann, das zeigen die vorstehenden Versuche. Die Gestalt meiner Gefässe wich von der von Luther und Michie angewendeten nicht so viel ab, dass man das verschiedene Ergebnis hierauf begründen konnte, auch waren die Konzentrationen meistens ähnlich wie bei den Versuchen von Luther und Michie.

Dagegen vermögen Versuche, über die im zweiten Teile dieser Arbeit im Abschnitt: „Vergleichende Belichtung im Tageslicht", berichtet wird, Aufklärung zu geben. Danach erleiden blanke Elektroden, Netze, sowie Bleche, eine sehr viel grössere Potentialverschiebung im Licht wie die platinierten. Erst im Sonnenlicht wird der Effekt bei diesen erheblich, vorausgesetzt, dass die Platinierung tadellos ist. Der Höchstwert im Sonnenlicht war bei den platinierten Elektroden nur halb so gross wie bei den blanken und ging zudem durch längere Belichtung auch wieder zurück (vgl. Teil II, Tabelle 2).

Woher diese Verschiedenheit kommt, kann zurzeit mit völliger Sicherheit nicht entschieden werden. Nach der Meinung von Professor Baur darf man sich folgende Vorstellung machen:

Absorbiert eine Lösung Licht, und ändert sich dabei das Potential derselben, so kann man sich vorstellen, dass eine platinierte Elektrode eine Schirmwirkung ausüben kann.

Die platinierte Oberfläche besteht aus lauter kleinen Grübchen, in denen die Lösung wie hinter Jalousien verdunkelt ist. Aussen haben wir nun belichtete Lösung von einem andern Potential, und es entsteht

[1]) Loc. cit.

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 828 (1908).

ein kurz geschlossenes Element. Die Lichtenergie wird auf dem Wege über einen elektrischen Strom in Wärme umgesetzt.

Wenn dies der Fall ist, so kann natürlich an den platinierten Elektroden nicht die volle Potentialverschiebung im Licht zur Messung kommen, und es hängt völlig ab von dem Verhältnis der belichteten zur nicht belichteten Elektrodenoberfläche, sowie von der Reaktionsgeschwindigkeit der Potentialbildung im Licht und im Dunkel, ob das eine oder das andere Potential oder ein Zwischending beider zur Messung kommt.

Nun haben Luther und Michie nur an den platinierten Elektroden übereinstimmende Werte bekommen und daher nur diese endgültig gemessen und publiziert. Aus der Abhandlung geht nicht mit Sicherheit hervor, nach welcher Seite die Potentiale an den blanken Elektroden abwichen. Es scheint mir aber aus einer Tabelle über die Potentiale vor und nach der Polarisation[1]) der Elektroden hervorzugehen, dass, nachdem die Wirkungen derselben verschwunden waren, das Potential an den blanken Elektroden um etwa 50 Millivolt negativer war wie an den platinierten.

Dies wäre also der Lichteinfluss gewesen, der ja dann mit meinen Ergebnissen übereinstimmen würde.

In den U-Gefässen fand ich an platinierten Elektroden manchmal grössere Potentialverschiebungen im Licht wie in den parallelen Trögen (siehe II. Teil, Abschn. 1). Dies mag daher kommen, dass die Platinierung an einzelnen Elektroden in den U-Gefässen nicht so vollkommen war, als in den eigens zur Prüfung des Lichteinflusses hergerichteten Elektroden der ebenen Tröge.

Im übrigen befinden sich Luther und Michies Messungen, soweit sie die Dunkelpotentiale der $U^{IV}$-$U^{VI}$-Lösungen angehen, in guter Übereinstimmung mit den meinigen, namentlich was die Massenwirkungseinflüsse anbetrifft.

Allerdings ist Luthers Konstante, $\varepsilon = +0{\cdot}419$, um 15 M.V. positiver als die meinige. Dies kann an der Bezugselektrode, dem Normalelement, Fehlern im Gefällsdraht und an den Flüssigkeitspotentialen liegen, die schwer ganz zu eliminieren sind, jedoch bei Zwischenschaltung gesättigter Chlorkaliumlösung nur einige Millivolt ausmachen sollten. Von Luther und Michie wurden sie ganz umgangen.

---

[1]) Loc. cit. 827.

## II. Teil.

## Über den Einfluss von Licht auf das Potential der Urano-Uranylsulfatlösungen.

Nachdem das Verhalten der Dunkelpotentiale klargelegt war, ging ich zu meiner eigentlichen Aufgabe über, den Einfluss des Lichtes auf diese Elektroden zu studieren.

Schaltet man eine Dunkelelektrode gegen eine zweite Elektrode, welche belichtet wird, während beide in dieselbe Uransalzlösung tauchen, so entsteht eine durch Licht betriebene Voltasche Kette, die ich kurz als „Photo-Voltakette" bezeichnen will.

Ketten dieser Art sind es, die im folgenden untersucht werden. Als Zellen dienten planparallele Glaströge von 6·4 cm Höhe, 3 bis 4 cm Breite und 1 cm Dicke.

Die Tröge, deren Wände mit Email verkittet waren, hielten anfänglich nicht lange dicht; auch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes war störend, so dass leicht Unsicherheiten entstanden. Es gelang aber, die Zellen durch Eintauchen in eine ätherische Lösung Kanadabalsam, die in die Poren der verkitteten Wände hineindrang, zu dichten. Nachher wurde mit Äther aussen abgetrocknet. Zur Vermeidung der Oxydation wurden anfänglich die Lösungen mit Paraffinöl überschichtet. Dies erwies sich wenig vorteilhaft und verschmierte die Zellen. Später wurden sie mit Korkstopfen und Kolophoniumwachs vollständig dicht zugemacht. In der einen Ecke wurde der Stopfen ein wenig abgeschnitten, damit eine kleine Öffnung entstand. Der Stopfen besass drei Bohrungen, zwei für die Elektroden und eine für eine Glasröhre. Durch diese wurde über die Lösung ein Kohlensäurestrom geleitet, nach Verdrängung der Luft die kleine Öffnung mit Kolophoniumwachs zugemacht und dann die Glasröhre mit Siegellack. Das Kolophoniumwachs wurde durch eine dünne Haut von Kanadabalsam oder Kollodium gegen Wasser geschützt, wenn die Zellen im Thermostaten belichtet werden sollten.

In dieser Weise hielten sich die Lösungen mehrere Wochen hindurch unverändert, wovon ich mich nachher durch Analyse überzeugen konnte.

Der Potentialunterschied Hell—Dunkel wurde mittels des Kompensationsverfahrens gemessen. Als Nullinstrument diente im Anfang ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $3.10^{-9}$ Amp.). Später wurde vorteilhafter mit einem sehr empfindlichen Kapillarelektrometer Lippmannscher Form gemessen, mit dem die Zehntelmillivolt

messbar waren. Der Gefällsdraht war 20 m lang; als Stromquelle diente ein Akkumulator von 2 V., wodurch 1 cm Gefällsdraht 1 M.V. entsprach.

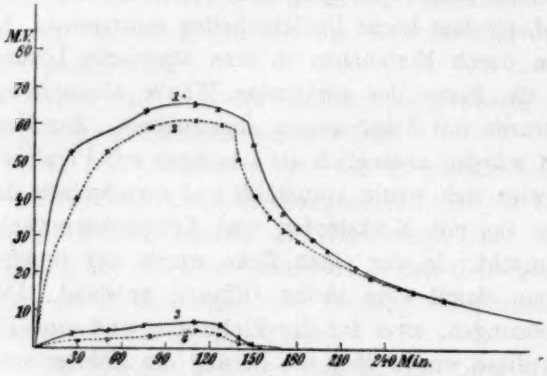
Um die Übersichtlichkeit des Textes nicht zu stören, sind die Messungen in Tabellenform in Teil III vereinigt worden.

Die verdunkelte Elektrode bestand bei sämtlichen Messungen aus einem gerollten, platinierten Platinblech, das in einer unten und oben offenen, schwarzen (bei Durchsicht etwas violetten) Glasröhre steckte. Um die passendste Anordnung der belichteten Elektrode zu finden, dienten die folgenden Vorversuche:

### 1. Vergleichende Belichtung im Tageslicht.

Die Wirkungsweise der verschiedenen zur Anwendung kommenden Elektroden geht aus den Tabellen 1 und 2 (Teil III) hervor.

Man sieht, dass blanke Drahtnetzelektroden, wie schon gegen Ende von Teil I erwähnt, sich ganz anders verhalten als die platinierten, welch letztere sowohl bei einseitiger wie auch zweiseitiger Belichtung einen sehr geringen Effekt zeigten.




Diffuses Tageslicht schwankender Helligkeit.

1. ——— mit Glaswürfel } blanke Drahtnetze.
2. ------- ohne „ }
3. ——— Drahtnetz } platiniert.
4. ------- Blech }

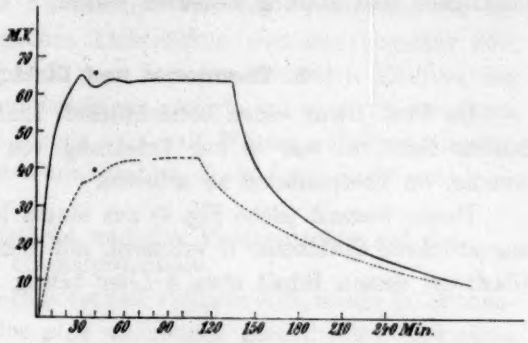
Fig. 1.

Die Elektroden waren entweder frei in der Lösung angebracht oder wurden durch einen Glaswürfel von 0·9 cm Dicke gegen die Vorderwand gehalten. Das macht (Fig. 1) einen kleinen Unterschied, indem die wirksame Lichtstärke nach Massgabe der Dicke der durchstrahlten Schicht abnimmt.

In Tabelle 2 (vgl. Fig. 2) sind die Zellen *b*, *c*, *d* von der Rückseite belichtet (Zelle *a* ist dieselbe wie in Tabelle 1; sie dient zur Kontrolle), so dass Licht in *b*, *c* und *d* eine etwa 1 cm dicke Schicht der Lösung passieren musste, ehe es an die Elektrode gelangte. Die Höchstpotentiale war kleiner als im erstern Falle, und zwar um etwa 25 bis 30%. Die Erniedrigung entspricht der Schwächung der wirk-

samen Lichtstrahlen durch Absorption von der Uransalzlösung auf etwa den fünften Teil der Stärke des einfallenden Lichtes.

Im Sonnenlichte zeigen auch platinierte Elektroden ziemlich bedeutende Potentialverschiebungen, die indessen nach Erreichung eines Höchstwertes wieder zurückgehen (Tabelle 2 B). Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass die schwarzen Elektroden sich erwärmen. Erhöhung der Temperatur erniedrigt aber, wie später gezeigt wird, den photochemischen Effekt.




Diffuses Tageslicht.

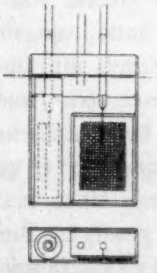
—— Vorderseite belichtet } blanke Drahtnetze.
----- Rückseite „ }
* Helligkeitsschwankung.

Fig. 2.

Bei den blanken Elektroden aus Drahtnetz wurde ein Zuwachs des Potentiales gefunden, wenn bei eingesetztem Glaswürfel ein reflektierender Stanniolbelag an der Rückwand angebracht wurde, weshalb die Zellen bei den folgenden Versuchen immer hiermit oder mit einem Silberspiegel versehen waren.

Die Lösungen waren hergestellt aus gleichen Teilen $^1/_{10}$-mol. Urano- und $^1/_{10}$-mol. Uranylsulfat in 1-norm. Schwefelsäure. Die Zellen mussten mindestens eine Woche im Dunkeln, in sich geschlossen, aufbewahrt werden, ehe die beiden Elektroden dasselbe Potential besassen, und sie gebrauchsfähig waren.

Da sich hiernach die blanken Drahtnetzelektroden am besten bewährten, wurden die folgenden Messungen ausschliesslich mit solchen ausgeführt. Fig. 3 gibt eine Ansicht der Zelle, die ohne weiteres verständlich ist. Die Netzelektroden aus 0·1 mm starkem Platindrahte mit ca. 400 Maschen pro Quadratzentimeter befanden sich in einem Spalte von etwa 0·5 mm Dicke zwischem dem Glaswürfel und der Wand der Zelle. Die Anordnung der belichteten Elektrode in dem schmalen Raume zwischen Glaswürfel und Wand hat übrigens nicht allein den Zweck, der Elektrode einen definierten Platz anzuweisen, sondern auch



von vorn

von oben

Die Zelle.

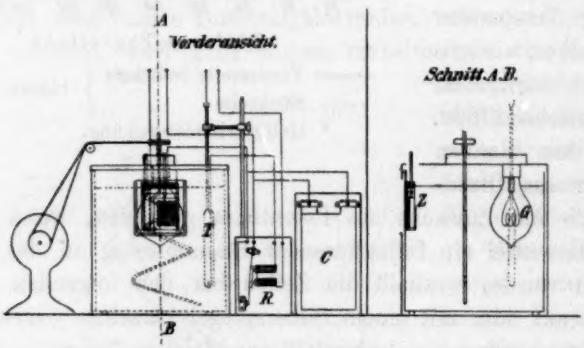
Fig. 3.

den, die belichtete Lösung an dem Wegdiffundieren und an der Vermischung mit nicht oder weniger belichteter Lösung möglichst zu hindern, was natürlich für die reproduzierbare Ausbildung des Lichtpotentiales eine Störung bedeuten würde.

### 2. Thermostat und Lichtquelle.

Da Prof. Baur einen beträchtlichen Einfluss der Temperatur gefunden hatte, so war es zur Erhaltung von genauen Resultaten notwendig, im Thermostaten zu arbeiten.

Dieser bestand (siehe Fig. 4) aus einem innen durch eine schwarz angestrichene Glühlampe $G$ erhitzten, mit Wasser gefüllten, viereckigen Glastroge, dessen Inhalt etwa 4 Liter betrug.




Der Thermostat.
Fig. 4.

Das Gefäss war mit einer Blechkiste, die für die Belichtung ein Fenster hatte, umgeben. Die Heizglühlampe, die bei 220 V. brannte, wurde durch ein Quecksilberregulierthermometer $T$ und ein Relais $R$ automatisch ein- und ausgeschaltet. Zur Vermeidung von Funkenbildung beim Ausschalten des Relais wurde parallel dazu ein Stanniolblattkondensator $C$ gelegt.

Durch einen kräftigen Rührer war für guten Ausgleich der Temperatur gesorgt. Die Temperaturschwankungen des Thermostaten betrugen im Maximum 0·1°. Dicht hinter dem Fenster im Blechmantel wurden die Zellen $Z$ an Drahtgestellen in den Thermostaten eingehängt.

Zur Belichtung wurde jetzt eine konstante Lichtquelle angewendet, und zwar eine Projektions-Nernstlampe für 220 V. mit drei Leuchtkörpern von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, bezogen von A. Krüss in Hamburg.

Die Lampe wurde photometriert und ihre Lichtstärke ≈ 500 Meter-Hefnerkerzen gefunden. — Die weiterhin gebrauchten Lichtstärken $^1/_4$, $^1/_2$, 1, 2 und 4 beziehen sich auf 100, 70·7, 50, 35·4 und 25 cm Entfernung der Glühstifte der Nernstlampe von der Vorderwand der belichteten Zelle. Die bezüglichen Lichtstärken sind also ungefähr 500, 1000, 2000, 4000, 8000 H.K. — Um den störenden Einfluss der Wärmestrahlen möglichst zu beseitigen, wurde vor dem Thermostaten, zwischen diesem und der Lampe, ein mit Wasser gefüllter Glastrog, der die grösste Menge der Wärmestrahlen absorbierte, angebracht.

### 3. Einfluss der Lichtstärke und der Vorgeschichte auf die Höchstpotentiale.

Die Entwicklung der Lichtpotentiale vollzieht sich, ausser im Sonnenlicht, messbar langsam. Den sich schliesslich einstellenden stationären Zustand wollen wir als Höchstpotential oder „maximales Potential" bezeichnen. Was die Reproduzierbarkeit der Höchstpotentiale anlangt, so waren sie im Thermostaten auf weniger wie 5% reproduzierbar.

Um zunächst bei einer grössern Anzahl Lichtstärken zu arbeiten, habe ich, wie Baur[1]), das Licht der Nernstlampe mit Seidenpapierschirmen abgeblendet. Nach der Seite der kleinen Helligkeiten ist man bei der Untersuchung beschränkt durch die Langsamkeit der Einstellung des stationären Zustandes. Dieser wird um so langsamer erreicht, je geringer die Helligkeit ist. Innerhalb gewisser Grenzen kann man durch Extrapolation nachhelfen.

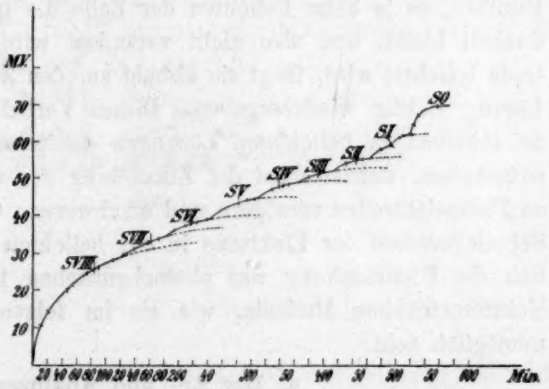



Fig. 5.

Der Versuch ergab bei 25°, wie bei Baur[1]), ein angenähert logarithmisches Verhältnis zwischen Helligkeit und Potentialzunahme. Bei der Entfernung jeder Lage Seidenpapier nimmt das Potential um nahe gleiche Unterschiede, nämlich um etwa 4 M.V., zu, wie Fig. 5 zeigt. Die Schirme sind mit *S*I, *S*II, *S*III usw. bezeichnet. Die Zahl bedeutet die Anzahl Seidenpapier-

[1]) Loc. cit. S. 694.

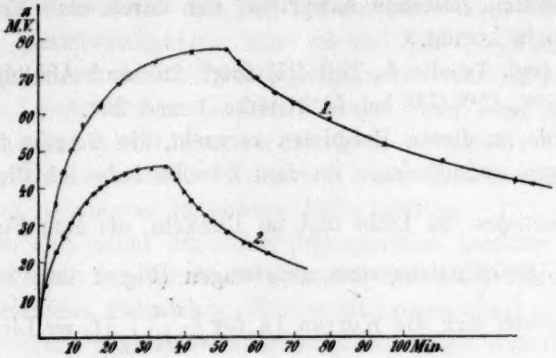
lagen.) Baur[1]) hatte mit weissem Himmelslicht auch 4 M.V. für eine Lage desselben Seidenpapieres gefunden. Aus den Messungen von Abschnitt 6 geht hervor, dass drei Lagen Seidenpapier einer Schwächung des Lichtes auf die Hälfte entspricht. Demnach lässt eine Lage des benutzten Seidenpapieres vier Fünftel des auffallenden Lichtes durch. Eine gewisse Ungleichförmigkeit, die bei $S$IV und $S$V hervortritt, ist darauf zurückzuführen, dass bei den niedrigen Helligkeiten die Einstellung des Maximalwertes nicht abgewartet war. Bei $S$II und $S$I und zwischen $S$I und $S$0 wurden die Unterschiede grösser. Dies erklärt sich wohl damit, dass das Seidenpapier, als trübes Medium, die Farbe des Lichtes verändert, indem die ersten Lagen mehr vom blauen Ende des Spektrums zurückwerfen.

Öfter wurden auch solche Zellen belichtet, deren Elektroden im Dunkeln einen Potentialunterschied zeigten. Merkwürdigerweise waren hier die Höchstpotentiale dieselben wie bei normalen Verhältnissen, wenn der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden nicht allzu gross war. Demnach ist es die blanke Elektrode, die, solange sie dunkel ist, nicht das richtige Potential der Lösung anzeigt. Denn wenn es an der platinierten läge, müsste man verschiedene Höchstpotentiale erwarten, je nach der Grösse des Potentialunterschiedes im Dnnkeln, da ja beim Belichten der Zelle die platinierte Elektrode verdunkelt bleibt, und also nicht verändert wird. Sowie also die Elektrode belichtet wird, fängt sie alsbald an, den Zustand der umspülenden Lösung richtig wiederzugeben. Dieses Verhalten ist sehr auffallend. Es scheinen in belichteten Lösungen die passiven Widerstände völlig aufgehoben, welche sonst die Einstellung des umkehrbaren Potentiales an Platinelektroden verzögern und erschweren. Ohne diese vollkommene Schmiegsamkeit der Elektrode in der belichteten Lösung würde natürlich die Untersuchung der photochemischen Einflüsse mit Hilfe der elektrometrischen Methode, wie sie im folgenden durchgeführt wird, unmöglich sein.

### 4. Das An- und Abklingen.

Bei Lösungen verschiedener Zusammensetzung nehmen die Höchstpotentiale mit der Uranylkonzentration zu, während das Abklingen sich verlangsamt. Es ist also mit einem kleinern Höchstwerte schnelleres Abklingen verbunden. Dies und die Resultate bei verschiedener Temperatur und Lichtstärke deuten darauf hin, dass ein Zusammenhang besteht zwischen dem An- und Abklingen, und dass das Höchstpotential

[1]) Loc. cit.




1. —— $^{2}/_{97}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$. 2. —— $^{50}/_{50}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$.

Fig. 6.

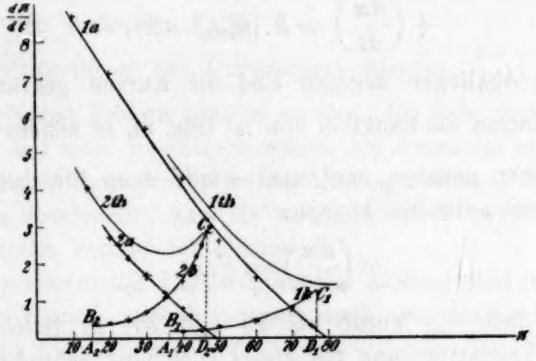
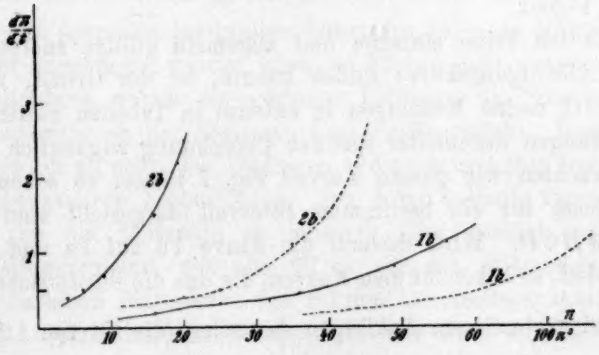



Fig. 7.




------ Funktion von $\pi$. —— Funktion von $\pi^2$.

Fig. 8.

einem stationären Zustande entspricht, der durch eine Kompensation beider zustande kommt.

Fig. 6 (vgl. Tabelle 6, Teil III) zeigt An- und Abklingungkurven für $^{3}/_{97}$ und $^{50}/_{50}\,U^{IV}/U^{VI}$ bei Lichtstärke 1 und 25°.

Es wurde an diesen Beispielen versucht, die Gesetze für das An- und Abklingen aufzufinden. Zu dem Zwecke habe ich die Änderung $\frac{d\pi}{dt}$ des Potentiales, im Licht und im Dunkeln, als eine Funktion von $\pi$ in einem Koordinatensystem aufgetragen (Fig. 7 und 8). Für die Zelle $^{3}/_{97}$ ergeben sich die Kurven 1a für $\left(\frac{d\pi}{dt}\right)_L$ ($L$ = Licht) und 1b für $\left(\frac{d\pi}{dt}\right)_D$ ($D$ = Dunkel), 2a und 2b für die Zelle $^{50}/_{50}$. Für den Anstieg bekommt man ungefähr gerade Linien, so dass das Anklingen dargestellt werden kann durch:

$$+\left(\frac{d\pi}{dt}\right) = k.(\pi_{max.} - \pi).$$

Für das Abklingen dagegen sind die Kurven gekrümmt. Wird $\left(\frac{d\pi}{dt}\right)_D$ aufgetragen als Funktion von $\pi^2$ (Fig. 8), so nähern die Kurven sich mehr einer geraden, und man würde dann für das Abklingen folgende Formel aufstellen können:

$$-\left(\frac{d\pi}{dt}\right) = k'.\pi^2.$$

Für die Zelle $^{3}/_{97}$ wurde bei 20 und 25° in ziemlich grossen Intervallen Übereinstimmung mit dieser Gleichung gefunden. Für die meisten andern Zellen war das Abklingen aber schneller als mit der zweiten Potenz.

Dass ich keine einfache und allgemein gültige analytische Form für die Abklingungskurve finden konnte, ist der Grund, weshalb ich im Teil III meine Messungen in extenso in Tabellen mitteile, so dass die Messungen eventueller späterer Berechnung zugänglich bleiben.

Betrachten wir unsere Kurven Fig. 7 näher, so sehen wir, dass die Verluste für ein bestimmtes Intervall dargestellt sind durch die Fläche $ABCD$. Wird deshalb die Kurve 1b auf 1a und 2b auf 2a superponiert, so bekommt man Kurven, die uns die theoretische Änderung $\left(\frac{d\pi}{dt}\right)$ bei verlustlosem Anklingen darstellen (die Kurven 1th und 2th). Man sieht, dass die Kurven in keinem Falle die $\pi$-Achse schneiden, ja sogar sich bei 2 von der $\pi$-Achse wieder entfernt; d. h. das Potential

steigt in das Unendliche und bei 2 sogar von einem Punkte ab mit wachsender Geschwindigkeit. Ein solcher Fall ist eigentlich nicht denkbar. Es muss also die Abklingungskurve mehr enthalten als die Verluste im Licht, oder mit andern Worten: Unter sonst gleichen Umständen geht das Abklingen im Dunkeln schneller vor sich als im Licht. Damit wird die Annahme einer einfachen Superposition des An- und Abklingens in unserm Falle hinfällig.

Dass es sich nicht um reine Superposition handeln kann, zeigt auch der weiterhin hervortretende Umstand, dass die Abklingungskurven, nach verschiedener Belichtung, sich nicht immer exakt in einen einzigen Kurvenzug zusammenschliessen (siehe weiter unten).

In einer jüngst erschienenen Arbeit über lichtempfindliche Farbstoffzellen glaubt Alex. Goldmann[1]), sowohl für den Anstieg des Potentiales im Licht, als für die Abnahme im Dunkeln, nahe lineare Funktionen des Potentialunterschiedes gefunden zu haben, also zum Teil anders wie in unserm Falle.

Das Herausnehmen von Differentialquotienten $\left(\frac{d\pi}{dt}\right)$ aus Kurven pflegt mit grossen Fehlern behaftet zu sein. Ich habe dieselben deshalb aus Kurven mit sehr grossem Massstabe, bei denen die experimentellen Fehler möglichst ausgeglichen waren, herausgenommen, und ich konnte mich davon überzeugen, dass sie keinen Einfluss haben konnten auf den qualitativen Verlauf der Kurven.

Ein experimenteller Umstand, der die Abklingungskurven vielleicht hätte trüben können, musste indessen noch besonders studiert werden, nämlich der

### 5. Einfluss der Bestrahlung auf die Temperatur der Elektrode.

Da in dem schmalen bestrahlten Raum der Zelle ein Rührer naturgemäss nicht angebracht werden kann, so könnte man annehmen, dass bei der Belichtung wegen der geringen Diffusion die Strahlung eine erhöhte Temperatur an der Elektrode hervorrufen würde. Diese würde dann anfangs ein zu schnelles Abklingen bedingen und eine Deformation der Abklingungskurve herbeiführen. Ich habe deshalb versucht, die Temperatur an der Elektrode zu messen. Dies geschah mit einem Widerstandsthermometer, das aus 95 cm auf ein Mikroskopdeckgläschen aufgewickelten Platindraht von 0·1 mm Durchmesser bestand, und das an Stelle der belichteten Elektrode in eine Zelle mit $^{50}/_{50}\,U^{IV}|U^{VI}$ hineingebracht wurde, nachdem es vorher geeicht war.

[1]) Ann. d. Physik [4] **27**, 450 bis 536 (1908).

Das Widerstandsthermometer, das einen Widerstand von 20 Ω hatte, wurde in den einen Stromzweig einer Wheatstoneschen Brücke gelegt. Den andern Stromzweig bildete ein Stöpselrheostat, aus dem 20 Ω gezogen waren. An den Enden der Messbrücke, die 3 m lang war und einen Widerstand von 3·0 Ω hatte, war durch einen Vorschaltwiderstand eine Spannung von ungefähr 0·1 V. angelegt. Der Strom, der durch das Widerstandsthermometer floss, war somit so klein, dass er kaum eine Erwärmung herbeiführen konnte. Als Messinstrument wurde ein empfindliches Spiegelgalvanometer verwendet ($3 . 10^{-9}$ Amp.).

Es wurde bei einer bestimmten Temperatur des Thermostaten auf 0 eingestellt, und nun durch Änderung derselben um eine bestimmte Anzahl Grade der Ausschlag gemessen, der proportional der Temperaturerhöhung ist.

Für 1° gab das Galvanometer 22 Skalenteile
„ 5° „ „ „ 111 „

Es konnten somit leicht die Zehntelgrade gemessen werden.

Der maximale Temperaturunterschied zwischen dem Thermostaten und der belichteten Elektrode wurde gefunden bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Lichtst. | 1 | zu | 0·15° |
| „ | 2 | „ | 0·25 |
| „ | 4 | „ | 0·40 |

Nach dem Verdunkeln betrug der Temperaturunterschied nach:

| | |
|---|---|
| 1 Min. | 0·3° |
| 2 „ | 0·2 |
| 3 „ | 0·15 |
| 6 „ | 0·05 |

Aus den Abklingungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen (Fig. 10a, b, c) sieht man, dass das Maximum 0·4° keinen bedeutenden Einfluss auf die Form der Kurven haben kann. —

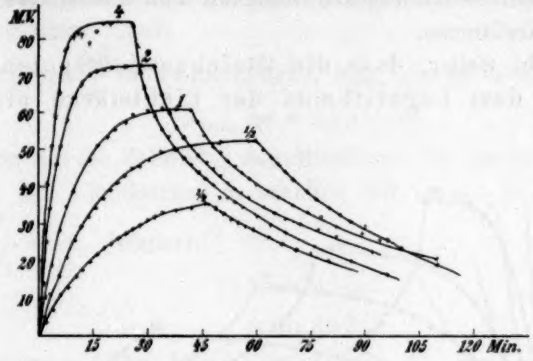
Bis hierher ist ein Überblick gegeben worden über die Faktoren, die für die Beurteilung der Potentiale im Licht in erster Linie wichtig sind. Nun soll der Einfluss der verschiedenen Bedingungen mehr im einzelnen betrachtet werden.

### 6. Einfluss der Lichtstärke.

Den Einfluss der Lichtstärke zeigen die Tabellen 4, 5, 6, 7 und 8 und die Fig. 9a, b, c. Sie beziehen sich auf die Mischungen $^{25}/_{75}$, $^{50}/_{50}$, $^{75}/_{25}$ $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 25° und den Lichtstärken $^1/_4$, $^1/_2$, 1, 2 und 4.

Die Kurven sind so gelegt, dass sie durch den Schnittpunkt der Koordinaten hindurchgehen, um sie besser vergleichen zu können.

Es traf nämlich selten zu, dass die Elektroden im Dunkelzustand genau dieselben Potentiale besassen. Dies war besonders der Fall, wenn

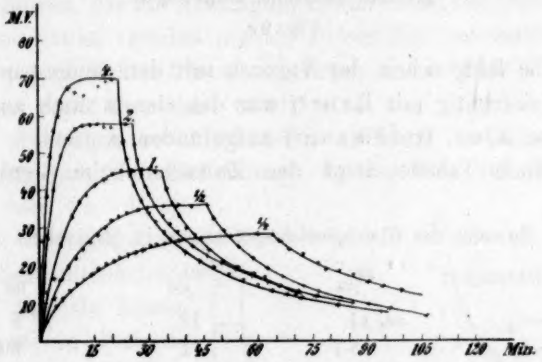



$^{25}/_{75}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei Lichtstärke $^1/_4$—4. (25°.)

Fig. 9a.

die Zellen mehrfach belichtet waren, indem dann Positivierung auftrat, von der später die Rede sein wird.

Das Anklingen nimmt mit Vergrösserung der Lichtstärke zu, und zwar so, dass der Tangens des Winkels $\alpha$, welchen die Tan-



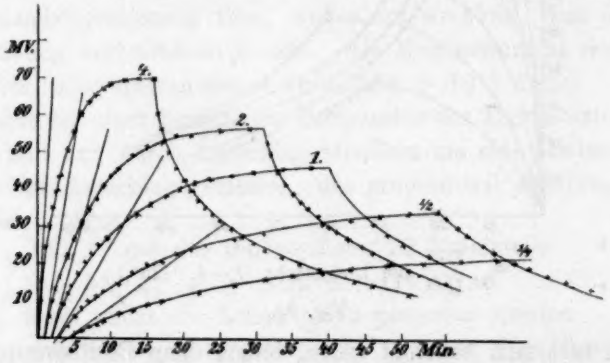

$^{75}/_{25}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei Lichtstärke $^1/_4$—4. (25°.)

Fig. 9b.

gente der Anklingungskurve durch $\pi = 0$ mit der Zeitachse bildet, proportional der Lichtstärke wird (Fig. 7c). Dem doppelten $\operatorname{tg}\alpha$ entspricht doppelte Lichtstärke. Für das Anklingen ist hier, der Deutlichkeit wegen, die Zeit in doppelt so grossem Massstabe auf der Zeitachse aufgetragen. Eine Gleichung für das theoretische Anklingen würde für verschiedene Lichtstärken sich nur durch eine von

der Lichtstärke abhängigen Konstante unterscheiden. Dieses Gesetz fand auch Goldmann[1]) bei Farbstoffzellen. Es erinnert an die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtstärke bei photochemischen Reaktionen.

Man sieht weiter, dass die Gleichgewichtspotentiale sehr angenähert dem Logarithmus der Lichtstärke proportional




$^{50}/_{50}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei Lichtstärke $^1/_4$—4. (25°).

Die Zeit ist hier für das Anklingen in doppelt so grossem Massstabe aufgetragen.

Fig. 9c.

sind. Dasselbe hatte schon der Versuch mit den Seidenpapierschirmen dargetan. Gleichzeitig mit Baur[2]) war das Gesetz auch an den Farbstoffzellen von Alex. Goldmann[3]) aufgefunden worden.

Nachtehende Tabelle zeigt den Zuwachs beim Verdoppeln der Lichtstärke.

Zuwachs des Gleichgewichtspotentiales in Millivolt:

| Für die Lichtstärke: | $^{25}/_{75}$ | $^{50}/_{50}$ | $^{75}/_{25}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_4$—$^1/_2$ | ca. 14 | 12 | 8 |
| $^1/_2$—1 | 8·7 | 11 | 9·4 |
| 1—2 | 11·4 | 10·1 | 12·2 |
| 2—4 | 11·8 | 13 | 12·0 |
| Im Mittel | 11·5 | 11·5 | 10·4 |

Die Potentiale nehmen um ungefähr konstante Werte zu bei Verdopplung der Lichtstärke. Die Werte sind ein wenig schwankend, aber zeigen keinen bestimmten Gang.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Angenommen, das Gesetz gilt nach der Seite der abnehmenden Lichtstärken unverändert fort, so kommt man zu einer minimalen Lichtstärke, welche die Bedeutung eines Schwellenwertes für die Lichtempfindlichkeit hätte. Aus:

$d\pi_{max.} = \text{prop.} \frac{dJ}{J}$ ($J$ = Lichtstärke, $\pi_{max.}$ = stationäres Lichtpotential)

folgt: $$\pi_{max.} = n \log J + m.$$

Bilden wir für die Zelle $^{50}/_{50}$ den Mittelwert für den Zuwachs bei Verdopplung der Lichtstärke, so erhalten wir $(\pi_{max.})_1 - (\pi_{max.})_2 = 11{\cdot}5$, für $\log \frac{J_1}{J_2} = 2$, demnach:

$$11{\cdot}5 = n \log 2,$$
$$n = 38{\cdot}2.$$

Für Lichtstärke 1 ($\log J = 0$) ist $\pi_{max.} = 61$, also $m = 61$. Weiter folgt für $\pi_{max.} = 0$, $\log J_{Schwelle} = -\frac{m}{n} = 0{\cdot}404 - 2$; $J_{Schwelle} = 0{\cdot}025 = {}^1/_{40}$ oder $^{500}/_{40} = 12{\cdot}5$ M. H. K. Unterhalb dieser Lichtstärke würde die Zelle gegen Licht nicht reagieren.

Die Schwankungen sind teilweise auf kleine Schwankungen der Lichtstärke und teilweise wohl auch auf einen sekundären Einfluss zurückzuführen, der die Abklingungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen etwas variabel macht. Dieser Einfluss macht sich dann als Störung des einfachen Gesetzes geltend, welches für die Maximalwerte sonst wohl exakt feststehen würde.

Das Abklingen scheint nämlich abhängig zu sein von der Stärke der voraufgegangenen Belichtung. In Fig. 9d sind die Abklingungskurven von 9a, b, c nochmals wiedergegeben, aber näher aneinandergerückt, um sie besser vergleichen zu können. a und b sind der Reihenfolge nach belichtet worden mit den Lichtstärken 1, 4, 2, ${}^1/_2$, ${}^1/_4$, c mit ${}^1/_4$, ${}^1/_2$, 1, 2 und 4. Aus c scheint hervorzugehen, dass das Abklingen verangsamt wird nach voraufgegangener stärkerer Belichtung. Aus a und b geht dies nicht deutlich hervor. Das Abklingen nach dem Be-

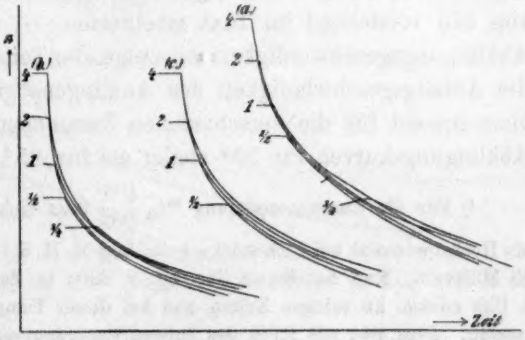



Fig. 9d.

lichten mit niedern Lichtstärken $^1/_4$, $^1/_2$ ist hier gleich dem Abklingen nach dem Belichten mit grösserer Lichtstärke. Ein anderer Umstand, der das Abklingen auch beschleunigen kann, besonders bei niederm Potentialwerte, ist die weiter unten zu erwähnende Positivierung.

### 7. Einfluss der Temperatur.

Bei Lichtstärke 1 ergaben sich in einer Messungsreihe als Höchstwerte für verschiedene Temperaturen und Zusammensetzungen die folgenden.

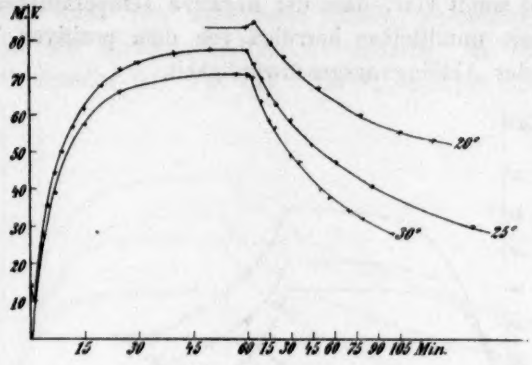
E. K. in Millivolt[1]).

| Temp. | $^{75}/_{25}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ | $^{50}/_{50}$ | $^{25}/_{75}$ | $^{10}/_{90}$ | $^{3}/_{97}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20° | 42·2 | 57·0 | 70·6 | 80·6 | 91·8 |
| 25 | 30·0 | 44·9 | 56·0 | 72·6 | 86·3 |
| 30 | 20·6 | 35·0 | 48·6 | 64·0 | 79·9 |
| 35 | — | — | — | 54·9 | 72·7 |
| Potentialänderung bei | | | | | |
| 20—30° | 21·6 | 22·0 | 22·0 | 16·5 | 12 |
| 20—25 | 12·2 | 13·1 | 14·6 | 8·0 | 5·5 |
| 25—30 | 9·4 | 9·9 | 8·4 | 8·6 | 6·4 |
| 30—35 | — | — | — | 9·1 | 7·2 |

Die Änderung ist, wie die Tabelle zeigt, am grössten bei den Lösungen mit der grössten Uranokonzentration; ferner wird die Änderung mit steigender Temperatur zum Teil grösser, zum Teil kleiner. Immer aber bleibt der Temperaturkoeffizient negativ.

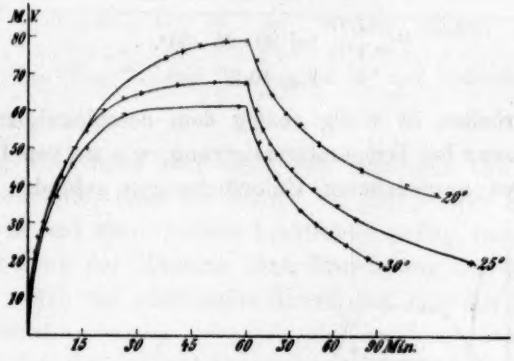
Untersucht man weiter den zeitlichen Verlauf bei verschiedenen Temperaturen, wie er aus den Tabellen 3—9 und aus den Kurven Fig. 10a, b, c, d, e hervorgeht — diese Messungen sind unabhängig von den vorstehend im Text tabellierten —, so erkennt man, dass die Abklingungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, während die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens gleich ist. Dies gilt übereinstimmend für die verschiedenen Zusammensetzungen. Stets sind die Abklingungskurven für 30° steiler als für 25°, und diese steiler als für

[1]) Für die Zusammensetzung $^{33}/_{66}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ lässt sich durch Interpolation bei 30° als Höchstpotential bei Lichtstärke 1 (= 500 M. H. K.) durch Interpolation schätzen: 45 Millivolt. Nun hat Baur (loc. cit. S. 690) in der Aprilsonne zwischen 4 und 5 Uhr nachm. an solchen Zellen und bei dieser Temperatur etwa 100 Millivolt gemessen. Dies gibt mit Hilfe des Intensitätsgradienten für Verdopplung der Lichtstärke von 11·5 Millivolt (vgl. Abschnitt 6) eine Lichtstärke von ca. 15000 M. H. K. Der Wert ist wahrscheinlich zu klein, da Baurs Lösung nur etwa $^2/_3$-norm. an Schwefelsäure war. Mit Abnahme der Schwefelsäurekonzentration sinken aber stark die Höchstpotentiale, vgl. Abschnitt 10.



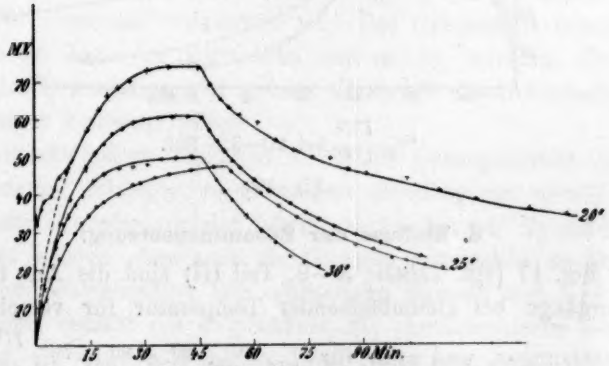

$^{2}/_{97}$ $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 20, 25 und 30°.

Fig. 10a.




$^{10}/_{90}$ $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 20—25—30°.

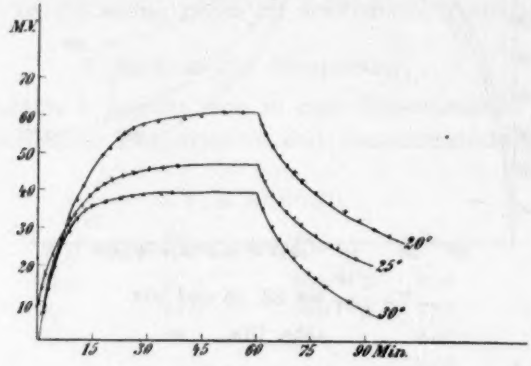
Fig. 10b.




$^{25}/_{75}$ $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 20—25—30°.

Fig. 10c.

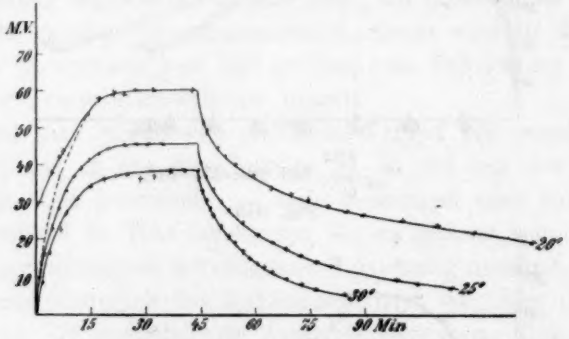
20°. Es wird somit klar, dass der negative Temperaturkoeffizient der Höchstpotentiale unmittelbar herrührt von dem positiven Temperaturkoeffizienten der Abklingungsgeschwindigkeit.




$^{50}/_{50}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 20—25—30°.

Fig. 10d.

Dieses Verhalten ist völlig analog dem beschleunigten Abklingen der Phosphoreszenz bei Temperatursteigerung, wie sie von Lenard und Klatt[1]) in ihren ausgedehnten Untersuchungen gefunden worden ist.




$^{75}/_{25}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 20—25—30°.

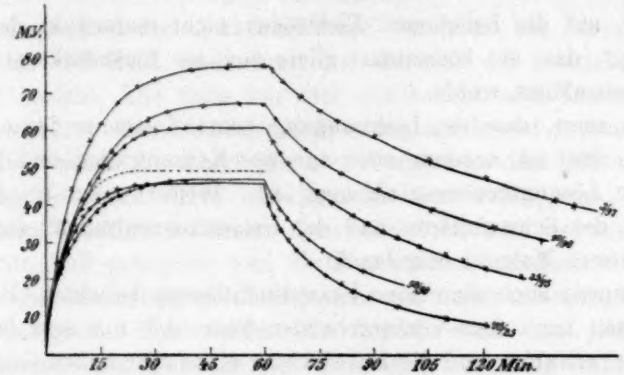
Fig. 10e.

### 8. Einfluss der Zusammensetzung.

In Fig. 11 (vgl. Tabelle 3—9, Teil III) sind die An- und Abklingungsvorgänge bei gleichbleibender Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen, und zwar für $^{3}/_{97}$, $^{10}/_{90}$, $^{25}/_{75}$, $^{50}/_{50}$, $^{75}/_{25}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ (die Kur-

[1]) Ann. d. Physik [4] **15**, 225, 425, 633 (1904).

ven der Reihe nach von oben nach unten), zusammengestellt. Bei sämtlichen ist die Lichtempfindlichkeit dieselbe, da die Anfangsgeschwindigkeit dieselbe ist. Nur die Zelle $^{50}/_{50}$ scheint sich abweichend




$^{3}/_{97}$, $^{10}/_{90}$, $^{25}/_{75}$, $^{50}/_{50}$ und $^{75}/_{25}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ bei 25° und Lichtstärke 1.

Fig. 11.

zu verhalten. Dies hatte aber einen rein zufälligen Grund, indem sich alsbald herausstellte, dass die Lampe am Ende ihrer Brenndauer angekommen war und eben in ihrer Lichtstärke anfing, rasch abzunehmen. Die Wiederholung der Messung nach Erneuerung der Lampe mit derselben Zelle ergab die gestrichelte Kurve, die sich den andern Kurven richtig einordnet.

Man sieht, dass die Anklingung unabhängig ist von Temperatur und Zusammensetzung. Sie wird allein durch die Lichtstärke bestimmt. Dagegen geht die Abklingung um so schneller vor sich, je mehr Uranosalz vorhanden ist. Das Uranosulfat scheint also die Verluste im Licht zu vermehren und macht, trotzdem die Lichtabsorption des Uranosalzes viel grösser ist als die des Uranylsalzes, die Lösung weniger lichtempfindlich.

Dieses merkwürdige Verhalten macht die Grenzpotentiale von der Zusammensetzung abhängig, so zwar, dass dieselben um so höher ausfallen, je mehr Uranylsalz in der Lösung vorhanden ist. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass auch die Gesamtkonzentration an Uransalz, sowie die der Schwefelsäure den stationären Zustand ebenfalls beeinflussen. Damit entfällt die Möglichkeit, die photochemische Potentialverschiebung als blosse Funktion der Temperatur und der Lichtstärke zu behandeln. Mit andern Worten, die photochemischen Potentiale an der Urano-Uranylsulfatelektrode gehorchen

nicht dem Massenwirkungsgesetze. Die für den Dunkelzustand geltende Formel:

$$\pi = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \cdot \frac{(UO_2^{\cdot\cdot})(H^{\cdot})^4}{(U^{\cdot\cdot\cdot\cdot})}$$

lässt sich auf die belichteten Elektroden nicht einfach in der Weise übertragen, dass ein konstantes, allein von der Lichtstärke abhängiges Glied hinzuaddiert würde.

Dies zeigt, dass die Lichtsaugung keine Konstante für einen bestimmten Stoff ist, sondern noch von der Konzentration und vielleicht auch den Lösungsgenossen abhängig ist. Weiter unten im Abschnitt „Einfluss der Schwefelsäure und der Gesamtkonzentration" wird dafür noch weiteres Material beigebracht.

Es wurde auch eine reine Uranylsulfatlösung belichtet. Bei dieser müsste man nach dem Vorhergehenden kein oder nur sehr langsames Abklingen erwarten und die Entwicklung eines sehr hohen Grenzpotentiales. Dies war auch der Fall; nur verlief das Anklingen sehr unregelmässig (vgl. Tabelle 4, erste Rubrik und Fig. 12). Es dauerte sehr

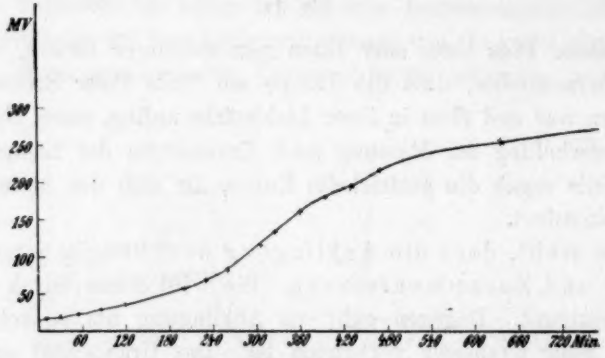



Fig. 12.

lange, ehe das Potential einen merklichen Anstieg erfuhr, dann ging es plötzlich schneller, darauf wieder ein wenig verzögert. Schliesslich näherte es sich in regelmässiger Kurve dem Grenzwert; nach etwa 13 Stunden war das Potential — 0·275 Volt und würde bei sehr langer Belichtung wohl — 0·300 Volt erreicht haben. Die Belichtung geschah bei Lichtstärke $^1/_4$.

Bei höhern Lichtstärken kommt der untere Teil der Kurve nicht zur Entwicklung. Die Potentialentwicklung verläuft dann auch bei reinen Uranylsulfatlösungen regelmässig, d. h. annähernd logarithmisch. Es ist aber gerade das abweichende Aussehen der Kurve bei niedern Lichtstärken, wie in Fig. 12, besonders interessant.

Potentialverschiebungen von ähnlicher Grösse sind an den Lösungen des reinen Uranylacetates und -nitrates auch von Baur gefunden worden.

### 9. Auffallende Abklingungserscheinungen.

Ein merkwürdiges, abweichendes Verhalten bei der Abklingung wurde an der Zelle beobachtet, auf die sich die gestrichelte Kurve Fig. 11 bezieht. Die Zelle war viel und bei grössern Lichtstärken belichtet worden. Das Abklingen war zuerst annähernd regelmässig, aber allmählich nahm die Kurve linearen Verlauf an und näherte sich so der Abszissenachse. Man hätte nun glauben sollen, dass, wenn der Potentialunterschied zwischen der belichteten und der verdunkelten Elektrode Null geworden war, die Kurve dann aufhören würde. Statt dessen aber überschritt sie die Zeitachse mit ungefähr konstanter Winkelgeschwindigkeit. Nur wurden die Potentialwerte von jetzt an sehr schwankend. Das Potential der belichteten Elektrode wurde also nun positiver, als das der unbelichteten. Wir wollen diese Eigenschaft „Positivierung" nennen. Ich stiess auf diese Erscheinung mehrfach, wenn die Zellen häufig und stark belichtet worden waren. Der Wert, den die Positivierung annehmen konnte, war verschieden für verschiedene Zellen, Belichtungsintensität und Belichtungsdauer; besonders erheblich war sie bei uranoreichen Lösungen. Die Positivierung erreichte bei diesem manchmal + 200 bis 300 Millivolt. Wenn sie nicht allzu grosse Werte annahm, so war davon das Höchstpotential im Licht ziemlich unabhängig. Der Anstieg der Belichtungskurven war, wenn diese durch Null gingen, derselbe wie sonst. Ehe die Positivierung vollkommen überhand nahm beim Abklingen, waren die gemessenen Potentialwerte sehr schwankend; sie gehörten teilweise der gewöhnlichen Abklingung und teilweise der Positivierung an. Bei den uranoreichen Lösungen mit 0—10% Uranylsalz machte sich die Positivierung derart geltend, dass weder gleiche Abklingungskurven, noch gleiche Höchstwerte erzielt werden konnten bei aufeinander folgender Belichtung bei gleichen Bedingungen. Hatte die Positivierung im Dunkeln sehr grosse Werte angenommen, so war es bei einer folgenden Belichtung mit kleinen Lichtstärken nicht möglich, das Potential nach der negativen Seite zu verschieben.

Die Positivierung hielt im Dunkeln immer lange an, und es konnte nicht die Zeit abgewartet werden, bis sie auf Null zurückgegangen wäre, selbst nicht bei kurz geschlossenen Elektroden, da die Lösungen sich nicht solange unverändert gehalten hätten.

Um die Positivierung von den Elektroden zu entfernen, war längeres Baden in einer Urano-Uranylsulfatlösung, zuletzt in der Wärme nötig.

Es ist schwer zu sagen, ob es sich bei der Erscheinung um einen sekundären Prozess handelt, oder ob sie eine für die Lichtpotentiale fundamentale Bedeutung besitzt. Ich habe nach dem Auseinandernehmen der Zellen auf Wasserstoffsuperoxyd mit Titanschwefelsäure geprüft, jedoch ohne Erfolg. Dies geschah in der Vermutung, dass in einer Lichtwirkung, wie etwa der folgenden:

$$2U^{VI} = U^{VIII} + U^{IV}$$

der Grund für die nachträgliche Positivierung der Elektrode liegen könnte. $U^{VIII}$ würde zur Entstehung von Hydroperoxyd Veranlassung geben, welches, bevor es durch das Uranosalz aufgezehrt wäre, der Elektrode ein positives Potential aufdrücken könnte.

Dann ist noch zu erwähnen, dass des öftern bei den ersten Belichtungen der Zellen, und besonders wenn die Lichtstärke nicht gross war, zu Anfang eine vorübergehende Verschiebung des Potentials nach der positiven Seite gefunden wurde [vgl. Tabelle 5 ($^{75}/_{25}$) und Tabelle 6 und 9 ($^{3}/_{97}$)].

Die Erscheinung dauerte meist nicht lange, höchstens ein paar Minuten, meistens viel weniger, so dass selten die Werte zu messen waren. Ob damit die Positivierung im Zusammenhang steht, oder was sonst vorliegen könnte, habe ich bis jetzt nicht ermitteln können.

### 10. Einfluss der Schwefelsäure und der Gesamtkonzentration.

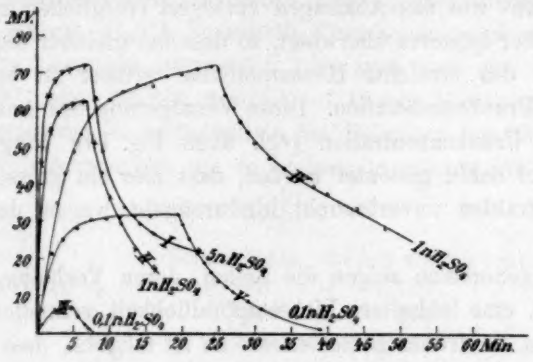
Um zu sehen, ob ein Einfluss der Schwefelsäure oder der Gesamtkonzentration vorhanden war, habe ich zunächst zwei Lösungen, $^{25}/_{75}$ und $^{75}/_{25}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$, mit Leitfähigkeitswasser zehnfach verdünnt und belichtet. Die erhaltenen Werte waren meist etwas schwankend. Die Kurve für Lichtstärke 1 und 25° ist für $^{25}/_{75}$ in Fig. 10c mit Ringpunkten eingetragen. Trotzdem das Abklingen vollkommen gleich dem der verdünnten Lösung derselben Zusammensetzung ist, ist das Höchstpotential etwa 12—13 Millivolt kleiner. Die Anklingungsgeschwindigkeit ist hier kleiner. $^{75}/_{25}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ zeigte sehr grosse Positivierung, und der Höchstwert bei Lichtstärke 1 war viel kleiner, als man hätte erwarten können. Die Höchstpotentiale waren bei 25° für die Lichtstärken 1 und 4:

für $^{25}/_{75}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ 46·5 Millivolt und 63·5 Millivolt,

„ $^{75}/_{25}\,\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ 19·8 „ „ ca. 46 „

In Fig. 13 sind die An- und Abklingungskurven für verschiedene Schwefelsäure- und Urankonzentration, Urano-Uranylsulfat zu gleichen

Teilen ($^{50}/_{50}$) bei 25° dargestellt (vgl. Tabelle 10 und 11, Teil III). Die Kurven mit Kreuzpunkten gelten für 0·1-mol. Urankonzentration, und für die Schwefelsäurekonzentrationen 5-, 1-, $^1/_{10}$-norm. Die Kurven mit




I. 0·1-mol. Uransalz $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$, 5-norm. $H_2SO_4$, Lichtstärke 1.

II. 0·1 „ „ „ 1 „ „ „ 1.
III. 0·1 „ „ „ 0·1 „ „ „ 4.
IV. 0·02 „ „ „ 1 „ „ „ 1.
V. 0·02 „ „ „ 0·1 „ „ „ 1.

Fig. 13.

Ringpunkten gelten für 0·02-mol. Urankonzentration, und 1- und $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure. Die Lichtstärke ist bei Kurve I, II, IV, V: Nr. 1, bei III: Nr. 4.

Das Abklingen nimmt, wie die Kurven zeigen, mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration sehr stark zu; bei der höhern Urankonzentration ist der Einfluss noch bedeutender als bei der niedern. So gibt z. B. eine 0·1-mol. Lösung in 0·1-norm. Schwefelsäure nur 6·5 Millivolt, während dieselben Mischungen in normaler und 5-norm. Schwefelsäure bei viermal kleinerer Lichtstärke 62, bzw. 72 Millivolt geben.

Die Zelle mit 0·1-norm. Schwefelsäure war auch gleich nach der Zusammensetzung gebrauchsfähig (nämlich ohne Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden im Dunkeln), was wohl auch mit dem schnellern Abklingen in Zusammenhang steht. Es wurde allgemein bemerkt, dass beim schnellern Abklingen die Elektroden sich im Dunkeln schneller auf Null einstellten. Eine Positivierung war bei der Zelle mit 0·1-norm. Schwefelsäure auch nicht bemerkbar.

Die Positivierung scheint mit der Schwefelsäurekonzentration in Verbindung zu stehen und nimmt mit dieser und mit der Abnahme der Urangesamtkonzentration zu. So wurde in 0·02-mol. Uransulfat-

lösung mit norm. Schwefelsäure nach wenigen Belichtungen eine Positivierung von etwa + 300 Millivolt gemessen.

Mit der Abnahme der Urankonzentration (Kurve IV und V) wird sowohl das An- wie das Abklingen verzögert (verglichen mit Kurve I, II und III), aber letzteres überwiegt, so dass bei gleicher Schwefelsäurekonzentration das erreichte Höchstpotential grösser ist bei Lösungen von höherer Urankonzentration. Diese Verzögerung des Anklingens mit abnehmender Urankonzentration (vgl. auch Fig. 10c Ringpunktkurve) kann vielleicht dahin gedeutet werden, dass hier ein grösserer Teil der wirksamen Strahlen unverbraucht hindurchgeht wegen der geringern Absorption.

Absolut genommen zeigen die Zellen, deren Verhalten in Fig. 13 dargestellt ist, eine lebhaftere Lichtempfindlichkeit, schnelleres An- und Abklingen, als die früher gemessenen. Es ist möglich, dass dies seinen Grund hat in der Herstellung oder im angewandten Material. Die Lösungen für die Zellen der Fig. 13 wurden etwas anders dargestellt als die frühern. Diese, sowohl die Uranyl- wie die Uranosulfatlösung, waren nämlich aus Uranosulfat $U(SO_4)_2 . 8 H_2O$ hergestellt (vgl. Teil I, Dunkelpotentiale).

Für die neuerdings hergestellten Lösungen wurde zur Bereitung der Uranylsulfatlösung von krystallisiertem Uranylsulfat (Kahlbaum) ausgegangen, das zur Zerstörung der Spuren Salpetersäure, die das käufliche Präparat zu enthalten pflegt, zwischen Platinelektroden elektrolysiert wurde. Das für die Uranosulfatlösung verwendete Salz roch nach Alkohol, von der Herstellung herrührend.

Im übrigen verhielten sich diese Lösungen gegen Temperatur und Lichtstärke usw. den frühern vollkommen analog.

Es ist immerhin bemerkenswert, dass Umstände, die offenbar sehr geringfügig sind, auf die Abklingungsgeschwindigkeit und sonach auch auf den stationären Zustand im Licht von nicht unerheblichem Einfluss sind, wogegen die Anklingungsgeschwindigkeit sich im allgemeinen bemerkenswert unabhängig von den äussern Umständen erweist.

Um zu kontrollieren, ob kleine Mengen von Alkohol auf die Einstellung des stationären Zustandes im Licht von merklichem Einfluss sind, habe ich diesen Punkt besonders untersucht.

### 11. Der Einfluss geringer Mengen Alkohol auf den stationären Zustand im Licht.

Es ist schon lange bekannt, dass eine mit Alkohol versetzte Uranylsulfatlösung im Licht reduziert wird. Es war deshalb von Interesse,

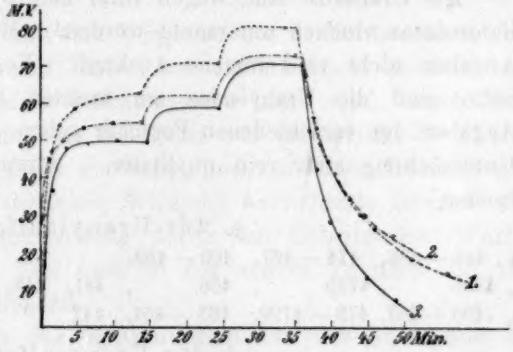
zu sehen, welchen Einfluss dieser auf die Lichtpotentiale hat. Es wurde unter Vermeidung der geringsten Spuren Alkohol, von reinem Uranosulfat ausgehend, eine $^1/_{10}$-mol. Uranosulfatlösung in 1-norm. $H_2SO_4$, und durch elektrolytische Oxydation eine $^1/_{10}$-mol. Uranylsulfatlösung ebenfalls in 1-norm. $H_2SO_4$ hergestellt. Drei Zellen wurden mit gleichen Teilen beider Lösungen hergestellt. In zwei von den Zellen wurde ausserdem 0·1, bzw. 0·3 ccm Alkohol auf 10 ccm Mischung hinzugefügt.

Die erreichten Höchstpotentiale bei Belichten bei 25° waren, wie aus der Tabelle hervorgeht, um so kleiner, je grösser der Alkoholzusatz

$$^{50}/_{50}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$$

| | Kein Alkohol | 0·1 ccm Alkohol | 0·3 ccm Alkohol |
|---|---|---|---|
| Lichtstärke $^1/_2$ | — 54·3 | — 47·7 | — 41 |
| „ 1 | — 62·3 | — 54·7 | — 49·5 |
| „ 2 | — 70·4 | — 62·0 | — 58·4 |
| „ 4 | — 81 | — 72·7 | — 70·2 |

ist. Bemerkenswert ist, dass bei zunehmender Lichtstärke die Höchstpotentiale der mit Alkohol versetzten Zellen sich nähern. Die Anklingungsgeschwindigkeit war für sämtliche dieselbe. Die Abklingungsgeschwindigkeit dagegen war bei der mit 0·3 ccm Alkohol versetzten Lösung schneller als bei der mit 0·1 ccm versetzten (siehe Fig. 14 in Tabelle 12). Das Abklingen bei letzterer war merklich gleich dem bei der alkoholfreien Mischung, während die Höchstpotentiale um etwa 8 M. V. verschieden waren. Es hat also der Alkohol anscheinend einen kleinen Einfluss auf den stationären Zustand im Licht. Ob aber das Abklingen von Alkohol direkt beeinflusst wird, kann nicht ohne weiters bejaht werden, denn die Lösungen wurden beim Belichten reduziert, und, wie schon erwähnt, nimmt die Abklingungsgeschwindigkeit mit dem Uranogehalt zu.




1. —— $^{50}/_{50}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ ohne Alkohol.
2. —— „ „ mit 0·1 ccm Alkohol.
3. —— „ „ „ 0·3 „ „

Fig. 14.

Nach dem Versuch wurde durch Titrieren mit $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ statt 50% Uranosulfat gefunden:

bei $^{50}/_{50}$ 0·1 $A$ : 65% $U^{IV}$,
bei $^{50}/_{50}$ 0·3 $A$ : 74% $U^{IV}$.

Spuren von Alkohol sind somit nicht, wie vermutet wurde, Schuld an dem schnellern An- und Abklingen, das bei den vorigen und den vorliegenden Lösungen beobachtet wurde.

Dagegen ist der Versuch insofern lehrreich, als er zu zeigen scheint, dass, wenn photochemischer Umsatz vorhanden ist, der Grenzzustand beeinflusst wird. Der Umsatz wirkt wie eine Vermehrung der Verluste des Lichtinhaltes während der Bestrahlung, vergleichbar einer Depolarisation, was weiter zu untersuchen wäre.

### 12. Die Absorptionskurve der Sulfate des Urans.

Es ist bis jetzt nur weisses Licht zur Belichtung benutzt worden. Dass nicht alles Licht gleich wirksam ist, ist selbstverständlich, da ja nur das Licht, welches absorbiert wird, eine Wirkung ausüben kann. Die Wirkung des absorbierten Lichtes braucht aber nicht der Absorption proportional zu sein. Um darüber etwas zu erfahren, ist die Kenntnis der Absorptionskurve der beiden Uransalze nötig.

Die Uransalze sind wegen ihrer ausgesprochenen Absorption und Fluoreszenz vielfach untersucht worden[1]). Man bekommt aber aus den Angaben nicht vollkommene Auskunft. Von den beiden Reihen der Salze sind die Uranylsalze am meisten untersucht worden. Die Angaben der verschiedenen Forscher gehen auseinander, auch war die Untersuchung stets rein qualitativ. Absorptionsstreifen wurden gefunden

a. für Uranylsulfat:

| | |
|---|---|
| $\lambda$ 494 — 484, 474 — 467, 460 — 452, | *Boelendorf*[2]) |
| „ 4885 , 4725 , 456 , 441, 418, 406, 395 | *Deussen*[3]) |
| „ 493 — 487, 479 — 4790, 463 — 454, 447 | *Titlestad* |

b. für Uranosulfat:

| | |
|---|---|
| $\lambda$ 1056, 657, 653, 645, 631, 553, 549, 498 | *H. Becquerel*[4]) |
| „ 687 — 625, 561 — 539, 503 — 454, 443 — 419 konz. Lsg. | *Oeffinger*[5]) |
| „ 677 — 670, 662 — 639, 630, „ „ „ verd. Lsg. | |
| „ 684 — 627, 560 — 538, 506 — 455, 440 — 418, 402 konz. Lsg. | *Titlestad* |
| „ 680 — 672, 664 — 652, „ „ „ „ verd. Lsg. | |

[1]) Über die umfangreiche Literatur siehe Kayser, Spektroskopie III, 418, und G. Rudorf, Lichtabsorption in Elektrolyten, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **3**, 422 (1907); **4**, 380 (1908).

[2]) Studien zur Spektralanalyse, Inaug.-Diss. Erlangen 1890.

[3]) Wied. Ann. **66**, 1128—1148 (1898).

[4]) Compt. rend. **101** (1885).

[5]) Lichtabsorption von Uransalzen, Inaug.-Diss. Tübingen (1866).

Um die Menge des mit photochemischer Wirkung absorbierten Lichtes in bezug zu der von ihm in der Photo-Voltakette geleisteten Arbeit setzen zu können, wird es aber notwendig, die Absorption auch quantitativ zu kennen. Ich habe sie deswegen nach der Vierordtschen Methode mit dem Doppelspalt gemessen. Obwohl die Methode Mängel hat, so wurde sie doch der relativen Einfachheit wegen benutzt, um einen ungefähren Überblick über die Grösse der Vierordtschen Absorptionsverhältnisse:

$$A = \frac{c}{\varepsilon}$$

($\varepsilon$ = Extinktionskoeffizient, $c$ = Konzentration) zu gewinnen.

Von grosser Bedeutung für die Ausführung genauer Messungen erwies sich dabei die Verwendung des Hüfner-Albrechtschen Rhombus, der zwischen dem Spalt und dem Absorptionstrog aufzustellen ist[1]). Es ist darauf zu achten, dass der Rhombus so dicht wie möglich vor dem Spalt aufgestellt wird. Der Absorptionstrog mit dem Schulzschen Würfel wird unmittelbar dicht hinter dem Rhombus aufgestellt. Wichtig ist, dass das Stativ des Rhombus mit Schrauben für Horizontalstellung versehen wird.

Die Methode beruht auf dem Vergleich der Lichtintensitäten von Licht, welches eine 11 und eine 1 mm dicke Schicht passiert hat. Das durch die 1 mm Schicht durchgelassene Licht wird, durch Verengern des Spaltes, auf dieselbe Helligkeit wie das durch die 11 mm Schicht durchgegangene Licht gebracht, und auf einer Trommel der Betrag der Verengerung abgelesen. Wird die feststehende Trommel auf 90 gestellt (wegen Lichtschwächung durch den Schulzschen Würfel im Absorptionstroge), so liest man an der andern Trommel die Absorption direkt in Prozenten ab.

Um die Berechnung der Konzentration aus der Absorption zu vereinfachen, ist der Begriff Extinktionskoeffizient von Bunsen und Roscoe eingeführt worden. Er wird definiert als der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke, welche eine Substanz haben muss, um das durch dieselbe gehende Licht bis auf ein Zehntel seiner Intensität zu schwächen. Da man mit der Schichtdicke 1 cm arbeitet, so ist:

$$\varepsilon = -\log J \qquad (J = \text{Lichtintensität}).$$

Wenn die Lichtschwächung proportional der Konzentration des absorbierenden Stoffes ist, der sich in der Lösung befindet, so hat man zwischen Konzentration und Extinktion die Beziehung:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 563 (1889); vgl. auch G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, Hamburg. Voss 1891.

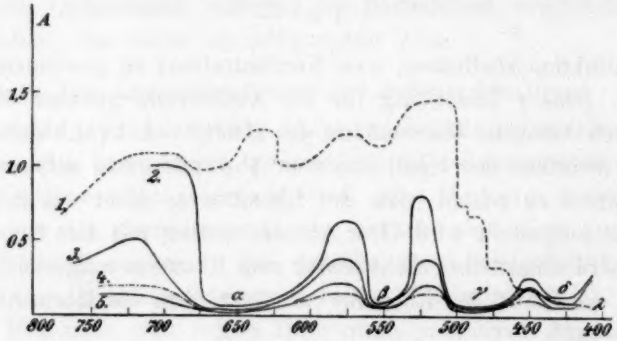
$$\varepsilon : \varepsilon' = c : c',$$

oder:

$$\frac{c}{\varepsilon} = \frac{c'}{\varepsilon'} = A.$$

$A$ ist das Vierordtsche Absorptionsverhältnis, welches für einen gegebenen Stoff nur von der Wellenlänge abhängen soll. So wird es auch meistens gefunden.

Wie aber Fig. 15 und Tabelle 13 bis 16 (Teil III) zeigen, ist bei Uranosulfat das Absorptionsverhältnis nicht konstant, es nimmt mit der




Absorptionskurven von:

1. —— $\frac{m}{10}$ Uranylsulfat in 1-norm. $H_2SO_4$.
2. —— $\frac{m}{10}$ Uranosulfat „ „ „
3. —— $\frac{m}{25}$ „ „ „ „
4. —— $\frac{m}{100}$ „ „ „ „
5. —— $\frac{m}{50}$ „ „ $^1/_5$ „ „

Fig. 15.

Verdünnung ab; d. h. die relative Absorption wird grösser. Dieser Umstand findet seine Erklärung, wenn die Absorptionsstreifen von Uranoion herrühren; denn mit der Verdünnung wird die elektrolytische Dissociation grösser, d. h. die Konzentration des Uranoions nimmt langsamer ab, als die Verdünnung zunimmt. In diesem Fall kann natürlich das Absorptionsverhältnis nicht konstant heraus kommen, da man ein falsches $c$ in den Quotienten einführt[1]).

Durch Verdünnen mit Wasser nimmt die Absorption mehr zu, als beim Verdünnen mit Schwefelsäure von derselben Konzentration wie der angewendeten Lösung, was in Übereinstimmung steht mit der Erklärung der Absorption als hervorgerufen durch das Uranoion. Eine

[1]) Vgl. G. Rudorf, Lichtabsorption in Lösungen, Samml. Ahrens **9**, 1 (1904); E. Baur, Kurzer Abriss d. Spektroskopie S. 44 u. 82 (1907).

0·02 mol. Uranosulfatlösung in 0·2-norm. $H_2SO_4$ zeigt z. B. ungefähr dieselbe Absorption wie eine 0·01 mol. Uranosulfatlösung in 1-norm. $H_2SO_4$.

Übereinstimmend hiermit ist auch das schnellere Abklingen der Lichtpotentiale, das die Lösungen bei abnehmender Schwefelsäurekonzentration zeigen (vgl. Abschnitt 10). Die Uranoionkonzentration ist dann eine grössere. Früher ist gezeigt worden, dass mit Zunahme des Uranogehaltes die Abklingungsgeschwindigkeit grösser wird. Diese beschleunigende Wirkung auf das Abklingen muss hiernach dem Uranoion zukommen.

Im Uranylsulfat ist die Absorption gering; erst im Violett von etwa $\lambda$ 450 $\mu\mu$ wird sie bedeutend. Es wurde hier nur eine $^1/_{10}$-mol. Lösung in 1-norm. $H_2SO_4$ gemessen (vgl. Fig. 15 und Tabelle 17).

Die Tabellen enthalten die Wellenlängen in $\mu\mu$, die an den Trommeln abgelesenen Skalenteile (*Set*), den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon$, und das aus diesem und der Konzentration berechnete Absorptionsverhältnis $A$.

Die Absorptionsmaxima des Uranosulfates zwischen Rot und Violett sind in der Fig. 15 mit $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$ bezeichnet.

### 13. Das wirksame Licht.

Wie erwähnt, wird die Absorption in Uranylsulfat erst im Violett von etwa $\lambda = 450\,\mu\mu$ an beträchtlich. Dagegen treten bei Uranosulfat mehrere Streifen auf, die über das ganze Spektrum verteilt sind. Es ist deshalb nötig, mehrere Intervalle zu untersuchen.

Am bequemsten ist es, hinter Farbenfiltern zu exponieren. Es war aber schwer, geeignete Filter zu finden. Gefärbte Gläser waren unbrauchbar wegen der sehr grossen Lichtschwächung. Besser sind gefärbte Gelatinefilter, unter einer grössern Anzahl von diesen konnte ich drei auswählen, die ganz zweckmässig waren. Die drei Filter waren:

| | |
|---|---|
| 1. Eosin (gelblich) durchlässig | rot — $\lambda$ 582 |
| 2. Alkaliblau durchlässig | $\lambda$ 752 — 680 (schwach) |
| | und $\lambda$ 560 — 423 |
| 3. Pikrinsäure durchlässig | rot — $\lambda$ 454 |

Ich konnte hier mit den Intervallen: Rot — $\lambda$ 582, $\lambda$ 560 — 423 und durch Anwendung von 2 u. 3 zusammen mit dem Intervall $\lambda$ 560 — 454 arbeiten.

Mit Hilfe des Vierordtschen Spektralphotometers fand ich, dass auch das durchgelassene Licht geschwächt wurde. Die Schwächung betrug für:

1. etwa 20%
2. „ 35%
3. „ 20%

Der Versuch wurde nun so eingerichtet, dass die benutzte Lichtsorte dieselbe Intensität bekam, wie im weissen Licht von bekannter

Lichtstärke. Dadurch ist ein leichter Vergleich der Wirkungen möglich. Ich musste also die Lampe um einen der Schwächung im Filter entsprechenden Betrag näher setzen, und zwar berechnen sich aus obigen Daten für Lichtstärke 2 statt 35·4 cm:

für 1) 31·6 cm (Rot)
2) 28·5 „ (Blau)
2 + 3) 25·5 „ (Grün)

Es wurden beim Belichten folgende Höchstwerte gefunden (Lichtstärke 2; 25°):

| Farbe | Durchlässigkeit $\lambda$ $\lambda$ | $^{3}/_{97}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ | $^{50}/_{50}\ \frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ | Abstand der Lampe |
|---|---|---|---|---|
| Rot | Rot — 582 | — 7·8 | — 2·3 | 31·6 cm |
| Grün | 560 — 454 | — 72·7 | — 52 | 25·8 „ |
| Blau | 560 — 423 | — 89 | — 68 | 28·5 „ |
| Weiss | | — 92·4 | — 71·3 | 35·4 „ |
| Weiss + 2 Glasplatten | | — 90·6 | — 69·5 | 35·4 „ |
| Nitrosodimethylanilin in Glycerin Durchlässig Rot — $\lambda$ 496 | | | — 25·5 | 28·5 „ |
| Dasselbe in Alkohol Durchlässig Rot — $\lambda$ 500 und Ultraviolett | | | < — 20 | 28·5 „ |

Die Gelatinefilms wurden zwischen Glasplatten, damit sie sich nicht durch die Strahlung umbogen, vor dem Fenster im Thermostaten aufgestellt. Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, ist die Wirkung im Rot sehr gering. Im Grün ist sie ziemlich bedeutend; das Blau schliesslich gibt ungefähr einen ebenso grossen Effekt wie das weisse Licht. Man kann aus den Zahlen die prozentische Wirksamkeit berechnen, da bekannt ist, um wie viel M. V. das Potential bei Verdopplung der Lichtstärke zunimmt. Ein Versuch ergab für beide Zellen im Mittel 8 M. V. für weisses Licht bei Verdopplung der Intensität. Der Unterschied im Grün und Blau ist für beide Zellen gleich 16 M. V.; also für beide Lösungen verhält sich die Wirksamkeit:

$$\frac{\text{Grün}}{\text{Blau}} = {}^{1}/_{4}.$$

Nun enthält das sogenannte „Blau“ auch das Grün. Also wirkt das Intervall $\lambda$ 454 bis $\lambda$ 423 dreimal stärker als das Intervall $\lambda$ 560 bis $\lambda$ 454.

Die Wirkung der Wellenlängen 580—500 $\mu\mu$ ist, wie man aus den Versuchen mit Nitrosodimethylanilin in Alkohol und Glycerin sieht, sehr gering. Es fängt also die Lichtempfindlichkeit an etwa von 500 $\mu\mu$ ab. Demnach sind die Absorptionsstreifen, welche in der Absorptionskurve Fig. 15 mit $\alpha$ und $\beta$ bezeichnet sind, ganz oder fast ganz wir-

kungslos. Der mit $\gamma$ bezeichnete Streifen bewirkt etwa 25% des photochemischen Effektes im weissen Licht, und der mit $\delta$ bezeichnete Streifen im Violett macht etwa 75% der Wirkung aus. Denn im Ultraviolett ist die photochemische Wirkung jedenfalls wieder unerheblich, wie ebenfalls die Versuche mit dem Nitrosodimethylanilinfilter zeigen, die im Ultraviolett durchlässig sind[1]). Natürlich bezieht sich diese Aussage nur auf denjenigen Teil des ultravioletten Lichtes, das durch Glas hindurchgeht (bis etwa 370 $\mu\mu$), und auch nur auf die geringe Intensität des Ultravioletts in der Nernstschen Lampe.

Es ist bemerkenswert, dass der Streifen $\delta$ so wirksam ist, obwohl das Absorptionsmaximum geringer ist als im Streifen $\gamma$, und obwohl die Extinktionsänderung zu beiden Seiten des Maximums in $\delta$ flach verläuft. Es steht dies einigermassen im Gegensatz zu einer vorherrschenden Ansicht, wonach gerade von schmalen Absorptionsstreifen mit scharfer Begrenzung, wie wir sie bei den Farbstoffen antreffen, ausgezeichnete Wirkungen zu erwarten wären.

Die Wirkung im Blau unterscheidet sich von der Wirkung im Weiss nur um einige Prozente, wenn man die letzten Werte im Weiss, die bei Zwischenschalten von denselben Glasplatten, die in farbigem Licht zur Anwendung kamen, zugrunde legt (— 90·6 Millivolt, — 69·5 Millivolt). Da diese Uransalze auch Licht von kürzern Wellenlängen als 423 absorbieren (für Uranosulfat erstreckt sich der Streifen $\delta$ bis 418; Uranylsulfat hat ebenfalls hier einen Absorptionsstreifen), so mag wohl der fehlende Betrag darauf entfallen.

Schliesslich wurde noch ein Versuch angestellt, um die Wirkung des Quecksilberlichtes mit derjenigen des weissen Lichtes der Nernstschen Lampe zu vergleichen. Dazu wurde eine Schottsche Uviollampe verwendet, deren photometrische Helligkeit derjenigen der benutzten Nernstschen Lampe nahe gleich war. Von den Emissionslinien des Quecksilbers kommen als wirksam bei uns in Betracht: die violette $\lambda$ 435 und $\lambda$ 404, sowie eventuell die ultravioletten $\lambda$ 398 und $\lambda$ 379. Die stärker brechbaren Linien des Quecksilbers gehen durch Glas nicht mehr durch. Bei der grossen Intensität der Linien, von denen namentlich die violette $\lambda$ 435 gerade mit dem Absorptionsmaximum $\delta$ zusammenfällt, war zu erwarten, dass die photochemische Wirkung bedeutend höher ausfallen würde, als bei Belichtung mit der Nernstschen Lampe. Dies hat sich auch bestätigt, wie folgender Versuch zeigt, aus dem hervorgeht, dass die Uviollampe, unter sonst gleichen Umständen, wie Nernstlicht von dreifacher photometrischer Helligkeit wirkt.

[1]) Vgl. Wood, Physik. Zeitschr 4, 337 (1903).

Für Lichtstärke 1. (Abstand 50 cm) wurde gefunden für die Mischung $^{75}/_{25}\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$ mit:

Nernstlicht — 68 Millivolt
Uviollicht — 83 „ bei 20°.

**Zusammenfassung zum I. und II. Teil.**

1. Die Potentiale von Urano-Uranylsulfatlösungen zeigen im Dunkeln die Abhängigkeit von der Formel:

$$\pi = \varepsilon + \frac{RT}{2T} \ln \frac{[UO_2^{\cdot\cdot}][H^{\cdot}]^4}{[U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}.$$

2. $\varepsilon$ ist um 0·404 Volt positiver als die Normal-Wasserstoffelektrode.

3. Platinierte und blanke Elektroden verhalten sich im Dunkeln gleich.

4. Im Licht verschiebt sich das Potential nach der negativen Seite.

5. Die Verschiebung ist im allgemeinen nur an blanken Elektroden messbar.

6. Es wurde ein angenähert logarithmisches Verhältnis gefunden zwischen Lichtstärke und Potentialverschiebung.

7. Die Anfangsgeschwindigkeit der Anklingung ist proportional der Lichtstärke.

8. Es wird gezeigt, dass die maximalen Potentiale nicht durch eine einfache Superposition der Abklingungskurven über die Anklingungskurve zustande kommen.

9. Die Anklingungsgeschwindigkeit erweist sich im allgemeinen als unabhängig von den äussern Umständen.

10. Die Abklingungsgeschwindigkeit wird von Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur abhängig gefunden, und zwar nimmt sie mit zunehmender Temperatur und Konzentration und mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration zu.

11. Es wird nach häufiger Belichtung eine Positivierung der Elektrode gefunden, deren Ursache noch nicht festgestellt werden konnte.

12. Zusatz geringer Mengen Alkohol üben einen gewissen Einfluss auf die Belichtungspotentiale aus.

13. Das Absorptionsverhältnis erweist sich beim Uranosulfat als abhängig von der Konzentration. Dies wird auf die elektrolytische Dissociation des Uranosulfates zurückgeführt.

14. Die grösste photochemische Wirkung wird im Blau und Violett bei den Wellenlängen 484 bis 423 gefunden.

# III. Teil (Tabellen).

## Tabelle 1.

| Blankes Drahtnetz | | | | Platiniertes | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Drahtnetz | | Blech | | |
| mit Glaswürfel | | ohne Glaswürfel | | mit Glaswürfel | | ohne Glaswürfel | | |
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | + 0·2 | 0 | + 0·4 | 0 | + 0·6 | 0 | + 0·4 | Dunkel |
| 24 | — 52·3 | 27 | — 39·9 | 26 | — 3·8 | 28 | — 1·8 | Hell, diffuses Tageslicht |
| 45 | — 57·0 | 47 | — 52·5 | 46 | — 4·5 | 48 | — 2·0 | Hell |
| 75 | — 63·6 | 77 | — 59·2 | 76 | — 6·0 | 78 | — 3·0 | „ |
| 109 | — 65·3 | 111 | — 61 | 110 | — 6·7 | 112 | — 4·6 | „ |
| 126 | — 64·0 | 128 | — 59·7 | 127 | — 6·2 | 129 | — 3·8 | „ |
| 0 | — 54·5 | 0 | — 50·3 | 0 | — 3·4 | 0 | — 2·2 | Hell |
| 10 | — 43·2 | 12 | — 41·0 | 11 | — 1·7 | 13 | — 1·4 | Dunkel |
| 20 | — 36·5 | 22 | — 35·3 | 21 | — 0·7 | 23 | — 0·9 | „ |
| 30 | — 32·2 | 32 | — 31·7 | 31 | — 0·3 | 33 | — 0·6 | „ |
| 40 | — 28·9 | 42 | — 28·7 | 41 | — 0·0 | 43 | — 0·5 | „ |
| 50 | — 26·0 | 52 | — 26·1 | 51 | — 0·0 | 53 | — 0·4 | „ |
| 70 | — 21·6 | 72 | — 22·2 | 71 | + 0·1 | 73 | — 0·1 | „ |
| 90 | — 17·4 | 92 | — 19·0 | 91 | + 0·2 | 93 | — 0·0 | „ |
| 110 | — 15·0 | 112 | — 16·1 | 111 | + 0·4 | 113 | — 0·0 | „ |
| 140 | — 13·3 | 142 | — 13·0 | 141 | + 0·4 | 143 | — 0·0 | „ |
| 200 | — 6·5 | 202 | — 8·4 | 201 | + 0·5 | 203 | — | „ |
| ∞ | — 0·6 | ∞ | + 3·4 | ∞ | + 0·7 | ∞ | + 0·2 | „ |

## Tabelle 2.

**A. Die Zellen b, c, d sind von der Rückseite belichtet worden.**

| a | | b | | c | | d | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blankes | | | | Platiniertes | | | | |
| Drahtnetz mit Glaswürfel | | Drahtnetz ohne Glaswürfel | | Drahtnetz mit Glaswürfel | | Blech ohne Glaswürfel | | |
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | + 0·6 | 0 | + 1·2 | 0 | + 0·7 | 0 | + 0·2 | Dunkel |
| 11 | — 45·0 | 12 | — 18 | 13 | — 2·4 | 14 | — 0·5 | Hell |
| 20 | — 56·7 | 21 | — 28 | 22 | — 4·6 | 23 | — 0·8 | „ |
| 30 | — 64·8 | 31 | — 35 | 32 | — 5·2 | 33 | — 1·2 | „ |
| 40 | — 61·4 | 41 | — 37 | 42 | — 4·7 | 43 | — 1·3 | „ |
| 50 | — 63·9 | 51 | — 40·5 | 52 | — 5·4 | 53 | — 1·5 | „ |
| 61 | — 63·2 | 62 | — 41·2 | 63 | — 5·1 | 64 | — 1·6 | „ |
| 112 | — 63·8 | 113 | — 43·9 | 114 | — 5·0 | 115 | — 2·1 | „ |
| 0 | — 61·2 | 0 | — 42·7 | 0 | — 4·2 | 0 | — 1·6 | Hell |
| 20 | — 37·4 | 21 | — 32·5 | 22 | — 0·4 | 23 | — 1·1 | Dunkel |
| 35 | — 30·5 | 36 | — 28·5 | 37 | ∓ 0 | 38 | — 0·8 | „ |
| 50 | — 26·2 | 51 | — 25·2 | — | — | 52 | — 0·6 | „ |
| 65 | — 22·4 | 66 | — 22·2 | — | — | 67 | (+ 0·7) | „ |
| 81 | — 19·0 | 82 | — 19·8 | — | — | — | — | „ |
| 116 | — 14·0 | 117 | — 15·0 | — | — | — | — | „ |
| 140 | — 11·0 | 141 | — 12·5 | — | — | — | — | „ |
| 200 | — 6·7 | 201 | — 8·0 | — | — | — | — | „ |
| ∞ | + 0·6 | ∞ | + 0·2 | ∞ | + 1·7 | ∞ | + 0·2 | „ |

**B.** Belichtung der Vorderseite mit Sonnenlicht.

| a | | b | | c | | d | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blankes Drahtnetz mit Glaswürfel | | Blankes Drahtnetz ohne Glaswürfel | | Platiniertes Drahtnetz mit Glaswürfel | | Platiniertes Blech ohne Glaswürfel | | |
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | + 1.0 | 0 | — 4 | 0 | + 2 | 0 | + 1 | Dunke |
| 3 | — 90·0 | 4 | — 78 | 6 | — 30 | 7½ | — 8 | Hell |
| 20 | —102·0 | 23 | — 84 | 24 | — 28 | 25 | — 9 | „ |
| 34 | — 99 | 30 | — 100 | 31 | — 54 | 32 | — 25 | „ |
| 39 | — 94 | — | — | 35 | — 66 | 37 | — 21 | „ |
| 46 | — 90 | — | — | 40 | — 57 | 42 | — 18 | „ |
| — | — | — | — | 48 | — 28 | 50 | — 12 | „ |

## Tabelle 3.

20°. — Lichtstärke 1.

| 3/97 $U^{IV}/U^{VI}$ | | 10/90 $U^{IV}/U^{VI}$ | | 25/75 $U^{IV}/U^{VI}$ | | 50/50 $U^{IV}/U^{VI}$ | | 75/25 $U^{IV}/U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | — 13·5 | 0 | — 16·5 | 0 | — 34·4 | 0 | + 10·5 | 0 | — 29·2 | Dunkel |
| 2½ | + 33·0 | 4 | — 28 | ½ | — 32·0 | 1½ | — 0·5 | 1 | — 30·0 | Hell |
| 6 | + 27 | 7 | — 37 | 1½ | — 36 | 3½ | — 12·2 | 2 | — 32·8 | „ |
| 8 | + 4 | 9 | — 42·2 | 2½ | — 38·2 | 5½ | — 20·4 | 3 | — 36·0 | „ |
| 36½ | — 73·4 | 37½ | — 74·2 | 3½ | — 38·5 | 7½ | — 26·7 | 4 | — 37·8 | „ |
| 40 | — 76·2 | 42 | — 76·0 | 4½ | — 39·2 | 9½ | — 32·2 | 5 | — 39·0 | „ |
| 46 | — 78·8 | 47 | — 77·6 | 5½ | — 41·8 | 11½ | — 37·1 | 6 | — 42·0 | „ |
| 55 | — 81·1 | 56 | — 78·8 | 6½ | — 44·5 | 13½ | — 41·1 | 7 | — 43·7 | „ |
| 71 | — 83 | 72 | — 78·8 | 8½ | — 46·2 | 15½ | — 44·8 | 14 | — 53·4 | „ |
| 101 | — 83·7 | 102 | — 79·2 | 14½ | — 57·0 | 18½ | — 49·7 | 15 | — 56·0 | „ |
| — | — | — | — | 17½ | — 62·8 | 20½ | — 51·4 | 17 | — 57·8 | „ |
| — | — | — | — | 20 | — 66·3 | 24½ | — 55 | 21 | — 59·0 | „ |
| — | — | — | — | 23 | — 68·5 | 29½ | — 57·5 | 24 | — 58·8 | „ |
| — | — | — | — | 26 | — 70·5 | 33½ | — 58·6 | 27 | — 60·1 | „ |
| — | — | — | — | 31 | — 73·2 | 43½ | — 60·0 | 32 | — 60·2 | „ |
| — | — | — | — | 37 | — 74·0 | 49½ | — 61 | 38 | — 59·1 | „ |
| 5 | — 85 | 7 | — 73·7 | 2 | — 69·7 | 1 | — 57 9 | 1½ | — 51·5 | Dunkel |
| 16 | — 79·6 | 17½ | — 64·4 | 5 | — 65·4 | 2 | — 55·6 | 2½ | — 48·9 | „ |
| 25 | — 75·6 | 27 | — 59·6 | 7 | — 63·5 | 4 | — 52·1 | 5½ | — 44·5 | „ |
| 36 | — 71·3 | 38½ | — 56·7 | 10 | — 61 | 6 | — 49·4 | 7½ | — 42·2 | „ |
| 49 | — 67·2 | 51 | — 51·3 | 15 | — 58·9 | 8 | — 47 | 10½ | — 40·0 | „ |
| 77½ | — 59·9 | 81 | — 44·6 | 20 | — 54·3 | 10 | — 44·8 | 15½ | — 37·0 | „ |
| 105 | — 55·6 | 108 | — 40·6 | 25 | — 51·6 | 12 | — 42·8 | 20½ | — 33·5 | „ |
| 127 | — 53·1 | 130 | — 38·1 | 30 | — 49·6 | 16 | — 39·6 | 25½ | — 32·0 | „ |
| 244 | — 42·4 | 262 | — 26·8 | 35 | — 49·5 | 20 | — 36·8 | 30½ | — 29·0 | „ |
| 405 | — 27 | 406 | + 18 | 40 | — 46·4 | 24 | — 34·3 | 36 | — 27·7 | „ |
| — | — | — | — | 45 | — 45·5 | 28 | — 32 | 45½ | — 25·0 | „ |
| — | — | — | — | 56 | — 43·8 | 32 | — 29·9 | 66 | — 23·6 | „ |
| — | — | — | — | 65 | — 40·5 | 62 | — 17·6 | 75½ | — 21·5 | „ |
| — | — | — | — | 78 | — 38·2 | 85 | — 12·0 | 91 | — 19·0 | „ |
| — | — | — | — | 120 | — 29·9 | — | — | 121 | — 15·9 | „ |
| — | — | — | — | 270 | — 15·8 | — | — | 270 | — 10·4 | „ |

## Tabelle 4.

25°. — Lichtstärke $^1/_4$.

| Uranylsulfat | | 25 $U^{IV}$ / 75 $U^{VI}$ | | 50 $U^{IV}$ / 50 $U^{VI}$ | | 75 $U^{IV}$ / 25 $U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | — 15 | 0 | + 17·5 | 0 | + 1·5 | 0 | + 0·8 | Dunkel |
| 2 | — 14·5 | 2 | + 11·5 | 1 | — 0 | $1^1/_2$ | — 6·0 | Hell |
| 5 | — 17·5 | 4 | + 5·6 | 2 | — 1·0 | $2^1/_2$ | — 7 | „ |
| 10 | — 18 | 6 | + 0 | 3 | — 2·0 | $4^1/_2$ | — 9 | „ |
| 30 | — 20 | 8 | — 3·5 | 4 | — 3·6 | $6^1/_2$ | — 11 | „ |
| 55 | — 23·8 | 10 | — 6·9 | 5 | — 3·8 | $8^1/_2$ | — 13·3 | „ |
| 85 | — 29·8 | 12 | — 10·4 | 6 | — 4·6 | $10^1/_2$ | — 14·6 | „ |
| 120 | — 36·7 | 14 | — 12·8 | 8 | — 6·4 | $12^1/_2$ | — 16·1 | „ |
| 200 | — 57·8 | 16 | — 15·9 | 10 | — 7·6 | $14^1/_2$ | — 17.4 | „ |
| 230 | — 69·1 | 20 | — 20 | 12 | — 9·0 | $16^1/_2$ | — 18·9 | „ |
| 260 | — 83·2 | 24 | — 23·8 | 14 | — 10·0 | $18^1/_2$ | — 20·1 | „ |
| 305 | — 118 | 28 | — 26·2 | 19 | — 12·3 | $24^1/_2$ | — 22·9 | „ |
| 325 | — 135 | 32 | — 28·8 | 24 | — 14·5 | $28^1/_2$ | — 24·1 | „ |
| 360 | — 161 | 36 | — 31 | 32 | — 17·1 | $32^1/_2$ | — 25·2 | „ |
| 395 | — 181 | 40 | — 32·9 | 40 | — 18·9 | $36^1/_2$ | — 26·4 | „ |
| 430 | — 195 | 44 | — 34 | 50 | — 20·4 | $40^1/_2$ | — 27·0 | „ |
| 440 | — 202 | 52 | — 35·8 | 98 | — 24·3 | $50^1/_2$ | — 28·0 | „ |
| 470 | — 217 | 1 | — 35·8 | — | — | $1^1/_2$ | — 26·7 | Dunkel |
| 635 | — 254·8 | 2 | — 35·6 | — | — | $4^1/_2$ | — 24·6 | „ |
| 795 | — 275 | 4 | — 34·4 | — | — | $6^1/_2$ | — 23·5 | „ |
| Dunkel | | | | | | | | |
| nach | | 6 | — 33·2 | — | — | $8^1/_2$ | — 22·5 | „ |
| 8 St. | + 179 | 8 | — 31·6 | — | — | $10^1/_2$ | — 21·6 | „ |
| 3 Tage | — 96 | 10 | — 30·3 | — | — | $12^1/_2$ | — 20·5 | „ |
| — | — | 12 | — 29·5 | — | — | $14^1/_2$ | — 19·5 | „ |
| — | — | 14 | — 28·5 | — | — | $18^1/_2$ | — 18·2 | „ |
| — | — | 18 | — 26·6 | — | — | $22^1/_2$ | — 16·9 | „ |
| — | — | 22 | — 25·0 | — | — | $26^1/_2$ | — 15·6 | „ |
| — | — | 26 | — 23·5 | — | — | $30^1/_2$ | — 14·5 | „ |
| — | — | 30 | — 22·7 | — | — | $35^1/_2$ | — 13·6 | „ |
| — | — | 35 | — 20·2 | — | — | — | — | „ |

## Tabelle 5.

25°. — Lichtstärke $^1/_2$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | + 16·0 | 0 | — 1·5 | 0 | — 0·6 | |
| 1 | + 8·0 | 1 | — 3·2 | 2 | + 12·0 | Dunkel |
| 4 | — 4·4 | 2 | — 6·0 | $4^1/_2$ | + 5·8 | Hell |
| 6 | — 11·0 | 4 | — 9·5 | $6^1/_2$ | — 0·1 | „ |
| 8 | — 15·9 | 6 | — 12·4 | $8^1/_2$ | — 5·8 | „ |
| 10 | — 20·8 | 8 | — 14·9 | $10^1/_2$ | — 11·2 | „ |
| 12 | — 25·3 | 10 | — 17·3 | $12^1/_2$ | — 16·2 | „ |
| 14 | — 28·7 | 12 | — 19·4 | $14^1/_2$ | — 19·5 | „ |
| 16 | — 31·9 | 16 | — 22·6 | $16^1/_2$ | — 22 | „ |
| 20 | — 37·0 | 20 | — 25·1 | $20^1/_2$ | — 26·5 | „ |
| 24 | — 41·0 | 24 | — 26·7 | $24^1/_2$ | — 30·2 | „ |
| 28 | — 44·5 | 32 | — 30·2 | $28^1/_2$ | — 33·2 | „ |
| 33 | — 47·5 | 40 | — 32 | $33^1/_2$ | — 34·9 | „ |
| 40 | — 50·0 | 48 | 33·9 | $40^1/_2$ | — 35·8 | „ |
| 48 | — 51·5 | 52 | — 34·4 | $48^1/_2$ | — 36·2 | „ |
| 56 | — 52·6 | 60 | 35·1 | 60 | — 36·8 | „ |

(Tabelle 5, Fortsetzung.)

| 25 $U^{IV}$ / 75 $U^{VI}$ | | 50 $U^{IV}$ / 50 $U^{VI}$ | | 75 $U^{IV}$ / 25 $U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 1 | — 51·0 | 1 | — 33·8 | 1½ | — 32·9 | Dunkel |
| 2 | — 50·0 | 2 | — 32·8 | 4½ | — 29·3 | „ |
| 4 | — 48·0 | 5 | — 30·2 | 8½ | — 25·2 | „ |
| 8 | — 44·0 | 8 | — 28·0 | 12½ | — 22·0 | „ |
| 12 | — 40·1 | 12 | — 25·4 | 16½ | — 19·5 | „ |
| 16 | — 37·2 | 15 | — 23·5 | 20½ | — 17·4 | „ |
| 20 | — 34·4 | 21 | — 20·8 | 26½ | — 14·7 | „ |
| 26 | — 30·8 | 25 | — 19·2 | 30½ | — 13·2 | „ |
| 30 | — 29·3 | 30 | — 17·2 | 36½ | — 11·4 | „ |
| 36 | — 26·0 | 35 | — 15·6 | 44 | — 9·7 | „ |
| 44 | — 21·3 | 42 | — 13·9 | 50 | — 8·4 | „ |
| 50 | — 19·5 | 52 | — 11·4 | 70 | — 5·3 | „ |
| 60 | — 14·0 | 60 | — 9·7 | 80 | — 4·0 | „ |
| 80 | — 7·0 | — | — | — | — | |

## Tabelle 6.

25°. — Lichtstärke 1.

| 3 $U^{IV}$ / 97 $U^{VI}$ | | 10 $U^{IV}$ / 90 $U^{VI}$ | | 25 $U^{IV}$ / 75 $U^{VI}$ | | 50 $U^{IV}$ / 50 $U^{VI}$ | | 75 $U^{IV}$ / 25 $U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | — 14 | 0 | — 12 | 0 | + 0·3 | 0 | — 9·1 | 0 | — 6·0 | Dunkel |
| 1 | — 10 | 2 | — 21·5 | 1½ | — 10·5 | ½ | — 12·1 | 1 | — 12·6 | Hell |
| 3 | — 24·5 | 4 | — 30·0 | 2½ | — 15·0 | 1 | — 14 | 2 | — 16·2 | „ |
| 5 | — 35·6 | 36 | — 36·2 | 4½ | — 23·2 | 2 | — 17·2 | 4 | — 22·6 | „ |
| 7 | — 44·2 | 8 | — 41·7 | 5½ | — 28·0 | 4 | — 22·6 | 6 | — 28·5 | „ |
| 9 | — 50 | 10 | — 46 | 7½ | — 34·4 | 6 | — 26·8 | 8 | — 33·0 | „ |
| 12 | — 57 | 13 | — 50·5 | 9½ | — 38·7 | 8 | — 30·5 | 10 | — 36·9 | „ |
| 15 | — 61·8 | 16 | — 54·5 | 14 | — 47·2 | 10 | — 33·7 | 12 | — 38·8 | „ |
| 20 | — 68·0 | 21 | — 60·3 | 16½ | — 51·6 | 12 | — 36 | 14½ | — 41·7 | „ |
| 25 | — 72 | 26 | — 63·5 | 19 | — 53·7 | 14 | — 38·4 | 17 | — 43·2 | „ |
| 30 | — 74 | 31 | — 65·0 | 21 | — 56·0 | 16 | — 40·0 | 19½ | — 44·5 | „ |
| 40 | — 76·4 | 41 | — 67·0 | 24 | — 57·7 | 20 | — 42·8 | 24½ | — 45·3 | „ |
| 50 | — 77·5 | 51 | — 67·8 | 27 | — 59·4 | 23 | — 43·7 | 27½ | — 45·7 | „ |
| 60 | — 77·6 | 61 | — 67·5 | 31 | — 60·2 | 26 | — 44·8 | 30½ | — 45·5 | „ |
| — | — | — | — | 34 | — 60·8 | 30 | — 45·6 | — | — | |
| — | — | — | — | 42 | — 60·7 | 38 | — 46·7 | — | — | |
| 2 | — 76·8 | 3 | — 63·6 | 2 | — 57·2 | 1 | — 44·1 | 1 | — 40·5 | Dunkel |
| 5 | — 73·7 | 6 | — 60·0 | 4 | — 54·0 | 2 | — 42·4 | 2½ | — 37·0 | „ |
| 10 | — 69·8 | 11 | — 55·2 | 6 | — 51·3 | 4 | — 39·1 | 4½ | — 33·5 | „ |
| 15 | — 65·8 | 16 | — 51·7 | 8 | — 49·2 | 6 | — 36·8 | 6½ | — 30·1 | „ |
| 20 | — 62·8 | 21 | — 48·6 | 10 | — 47·1 | 8 | — 34·7 | 8½ | — 28·1 | „ |
| 30 | — 58·6 | 31 | — 44·2 | 14 | — 44·0 | 10 | — 32·7 | 12½ | — 24·5 | „ |
| 45 | — 52·0 | 46 | — 39 | 18 | — 40·9 | 12 | — 31·1 | 16½ | — 21·5 | „ |
| 61 | — 47·6 | 63 | — 34·5 | 24 | — 37·5 | 16 | — 28·2 | 20½ | — 19·2 | „ |
| 80 | — 41·7 | 76 | — 31 | 28 | — 35·2 | 20½ | — 25·6 | 24½ | — 17·2 | „ |
| 85 | — 41·0 | — | — | 32 | — 33·5 | 22 | — 25 | 28½ | — 15·8 | „ |
| 155 | — 30 | — | — 19·9 | 36 | — 31·6 | 27 | — 22·5 | 36½ | — 12·9 | „ |
| 215 | — 24·8 | — | — 15·0 | 42 | — 29·5 | — | — | 42½ | — 11·5 | „ |
| — | — | — | — | 54 | — 25·6 | — | — | 60 | — 7·9 | „ |
| — | — | — | — | 70 | — 21·2 | — | — | 70 | — 6·9 | „ |

## Tabelle 7.

25°. — Lichtstärke 2.

| $25\ U^{IV}$ / $75\ U^{VI}$ | | $50\ U^{IV}$ / $50\ U^{VI}$ | | $75\ U^{IV}$ / $25\ U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | 0 | 0 | — 0·3 | 0 | — 1·6 | Dunkel |
| 1 | — 14·5 | 1 | — 10 | 1 | — 20 | Hell |
| 2 | — 25·4 | 2 | — 16 | 2 | — 27·7 | „ |
| 3 | — 34·0 | 3 | — 22·1 | 3 | — 34·8 | „ |
| 4 | — 42·6 | 4 | — 26·9 | 4 | — 40·4 | „ |
| 6 | — 50·6 | 6 | — 34·6 | 6 | — 49·1 | „ |
| 8 | — 58·2 | 8 | — 41·0 | 8 | — 54·0 | „ |
| 10 | — 64·0 | 10 | — 45·5 | 10 | — 56·6 | „ |
| 12 | — 67·9 | 12 | — 48·8 | 12 | — 57·5 | „ |
| 14 | — 70·2 | 14 | — 51·2 | 14 | — 58 | „ |
| 16 | — 71·3 | 16 | — 54·2 | 16 | — 58 | „ |
| 20 | — 71·9 | 20 | — 54·7 | 20 | — 57·4 | „ |
| 24 | — 72·7 | 36 | — 56·8 | 28 | — 58 | „ |
| 2 | — 65 | 1 | — 52·3 | ½ | — 57·5 | Dunkel |
| 4 | — 60·2 | 2 | — 49·5 | 2½ | — 48·0 | „ |
| 6 | — 56·5 | 4 | — 45·2 | 4½ | — 39·6 | „ |
| 8 | — 53·4 | 6 | — 41·2 | 6½ | — 36·0 | „ |
| 11 | — 49·6 | 8 | — 39·0 | 8½ | — 33·2 | „ |
| 14 | — 46·4 | 10 | — 36·9 | 10½ | — 31 | „ |
| 16 | — 44·5 | 12 | — 35·0 | 12½ | — 28·9 | „ |
| 20 | — 41·1 | 15 | — 32·4 | 14½ | — 27·1 | „ |
| 24 | — 38·3 | 18 | — 30·2 | 16½ | — 25·4 | „ |
| 28 | — 35·8 | 20 | — 28·8 | 20½ | — 23·0 | „ |
| 30 | — 34·6 | 23 | — 27 | 24½ | — 21·0 | „ |
| 33 | — 33·0 | 27 | — 24·7 | 28½ | — 19·3 | „ |
| 36 | — 31·5 | 30 | — 23·1 | 33½ | — 17·4 | „ |
| 40 | — 30·1 | 35 | — 20·5 | 40½ | — 14·5 | „ |
| 45 | — 28·3 | 40 | — 18·7 | 45 | — 11·9 | „ |
| 50 | — 26·4 | 50 | — 15·5 | 60 | — 10·0 | „ |

## Tabelle 8.

25°. — Lichtstärke 4.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | + 5·7 | 0 | — | 0 | + 4·5 | Dunkel |
| ½ | — 9·5 | ½ | — 15·3 | 1 | — 26·3 | Hell |
| 1½ | — 28 | 1 | — 24·5 | 2 | — 38·5 | „ |
| 2½ | — 41·5 | 1½ | — 30·0 | 3 | — 49·0 | „ |
| 3½ | — 51·5 | 2 | — 35·2 | 4 | — 56·0 | „ |
| 4½ | — 59 | 3 | — 43·7 | 5 | — 60·0 | „ |
| 5½ | — 65·5 | 4 | — 50·6 | 6 | — 64·0 | „ |
| 6½ | — 72·2 | 5 | — 55·9 | 8 | — 67·8 | „ |
| 8½ | — 79·8 | 6 | — 60·2 | 10 | — 66·8 | „ |
| 9½ | — 80·4 | 8 | — 65·4 | 12½ | — 65·8 | „ |
| 12 | — 81·2 | 10 | — 68·4 | 18½ | — 69·8 | „ |
| 14 | — 79 | 12 | — 69·4 | 20½ | — 68·8 | „ |
| 18 | — 84 | 14 | — 69·8 | — | — | |

(Tabelle 8, Fortsetzung.)

| 25 $U^{IV}$ / 75 $U^{VI}$ | | 50 $U^{IV}$ / 50 $U^{VI}$ | | 75 $U^{IV}$ / 25 $U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 1 | — 76·0 | ½ | — 64·3 | ½ | — 69·3 | Dunkel |
| 2 | — 71·0 | 1 | — 60·8 | 1½ | — 53·0 | „ |
| 3 | — 67·0 | 2 | — 56·4 | 2½ | — 48·5 | „ |
| 4 | — 64·3 | 4 | — 50 | 3½ | — 44·6 | „ |
| 6 | — 59·5 | 6 | — 46·0 | 4½ | — 41·8 | „ |
| 8 | — 55·8 | 8 | — 42·5 | 6½ | — 37·5 | „ |
| 10 | — 53·7 | 10 | — 39·8 | 8½ | — 34·1 | „ |
| 12 | — 50·0 | 12 | — 37·4 | 10½ | — 31·5 | „ |
| 14 | — 47·8 | 14 | — 35·4 | 12½ | — 29·0 | „ |
| 16 | — 46·0 | 16 | — 33·5 | 16½ | — 25·5 | „ |
| 20 | — 42·1 | 18 | — 32 | 18½ | — 29 | „ |
| 24 | — 39·0 | 21 | — 29·8 | 22½ | — 21·4 | „ |
| 28 | — 35·9 | 24 | — 27·7 | 26½ | — 19·3 | „ |
| 34 | — 32·1 | 30 | — 24·0 | 30½ | — 17·5 | „ |
| 38 | — 29·9 | 35 | — 22·3 | 34½ | — 16·1 | „ |
| 42 | — 27·8 | 40 | — 20·3 | 42½ | — 13·5 | „ |
| 50 | — 24·1 | 45 | — 18·7 | 50½ | — 11·5 | „ |
| 70 | — 16·7 | 55 | — 15·7 | 70½ | — 8·2 | „ |

Tabelle 9. 30°. — Lichtstärke 1.

| 3 $U^{IV}$ / 97 $U^{VI}$ | | 10 $U^{IV}$ / 90 $U^{VI}$ | | 25 $U^{IV}$ / 75 $U^{VI}$ | | 50 $U^{IV}$ / 50 $U^{VI}$ | | 75 $U^{IV}$ / 25 $U^{VI}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | — 1·0 | 0 | — 3·0 | 0 | +143 | 0 | + 14·5 | 0 | + 2·7 | Dunkel |
| 1½ | — 4·5 | 2½ | — 26 | ½ | +116 | 2 | + 1·3 | 1½ | — 8·4 | Hell |
| 3½ | — 27·5 | 5 | — 28 | 2½ | + 49·5 | 3½ | — 6·9 | 3½ | — 10·2 | „ |
| 7 | — 38·8 | 8 | — 37 | 5½ | — 5·3 | 4 | — 8·8 | 4½ | — 28·7 | „ |
| 10 | — 43·8 | 12 | — 45·0 | 7½ | — 15·8 | 6½ | — 19·4 | 8 | — 27·2 | „ |
| 15 | — 57·5 | 16 | — 50·0 | 9 | — 21·0 | 8½ | — 25·7 | 11 | — 30·9 | „ |
| 25 | — 66·5 | 27½ | — 59·0 | 12 | — 29·4 | 10½ | — 28·8 | 14½ | — 34·2 | „ |
| 57 | — 70·8 | 58 | — 61·3 | 14 | — 34·2 | 12½ | — 32·3 | 18½ | — 36·1 | „ |
| 65 | — 71·2 | 67 | — 61·5 | 18 | — 39·5 | 14½ | — 34·5 | 21½ | — 37·8 | „ |
| 80 | — 71·2 | 81 | — 61·5 | 21 | — 43·5 | 16½ | — 35·5 | 28½ | — 36·2 | „ |
| — | — | — | — | 24 | — 45·4 | 20½ | — 36·6 | 32½ | — 37 | „ |
| — | — | — | — | 28 | — 47·1 | 24½ | — 39·9 | 36½ | — 38·2 | „ |
| — | — | — | — | 36 | — 48·2 | 27½ | — 38·5 | 40½ | — 38·7 | „ |
| — | — | — | — | 40 | — 49·2 | 30½ | — 38·9 | 48½ | — 38·7 | „ |
| — | — | — | — | 48 | — 50·0 | 35 | — 39·3 | — | — | |
| 3½ | — 70·0 | 4½ | — 55·1 | 1 | — 48·8 | 1½ | — 35·2 | ½ | — 36·3 | Dunkel |
| 9 | — 63·7 | 18 | — 51·6 | 2 | — 47·0 | 3 | — 32·1 | 1½ | — 33·1 | „ |
| 15 | — 58·5 | 15 | — 47·4 | 4 | — 43·8 | 4 | — 30·3 | 2½ | — 30·5 | „ |
| 19 | — 56·4 | 20½ | — 42·4 | 6 | — 40·9 | 6 | — 27·1 | 3½ | — 28·6 | „ |
| 30 | — 49 | 28 | — 38·3 | 8 | — 38·5 | 8 | — 24·3 | 4½ | — 26·5 | „ |
| 35½ | — 47 | 37 | — 33·5 | 12 | — 34·2 | 10 | — 22·2 | 6½ | — 23·4 | „ |
| 50½ | — 40 | 48 | — 29·9 | 16 | — 30·6 | 12 | — 20·2 | 8½ | — 20·9 | „ |
| 57 | — 37·8 | 59 | — 27·5 | 20 | — 27·0 | 14 | — 18·2 | 12½ | — 16·9 | „ |
| 70½ | — 34 | 68 | — 24·0 | 24 | — 23·4 | 16 | — 16·6 | 16½ | — 13·9 | „ |
| 79 | — 32 | 82 | — 20·7 | 28 | — 22·1 | 19½ | — 13·9 | 20½ | — 11·4 | „ |
| 95 | — 27·3 | 93 | — 19·0 | 32 | — 20·5 | 25 | — 10·3 | 24½ | — 9·6 | „ |
| 99 | — 28 | 180 | — 10·5 | 38 | — 20·6 | 30 | — 7·9 | 28½ | — 8·0 | „ |
| 180 | — 17 | — | — | 40 | — 19·5 | 40 | — 4·6 | 32½ | — 6·6 | „ |

## Tabelle 10.

25°. — Lichtstärke 1.

| 25 $U^{IV}$ 75 $U^{VI}$ 10 fach verdünnt | | 0·1-mol. $U\left(\frac{50}{50}\right)$ | | | | 0·02-mol. $U\left(\frac{50}{50}\right)$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5-n. $H_2SO_4$ | | 1-n. $H_2SO_4$ | | 1-n. $H_2SO_4$ | | $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ | | |
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | + 4·5 | 0 | — 8·5 | 0 | + 6·0 | 0 | 0 | | | Dunkel |
| 1 | — 0·5 | $^1/_2$ | — 46·0 | 1 | — 40·5 | 1 | 0 | $^1/_2$ | — 6·0 | Hell |
| 2 | — 5·8 | $1^1/_2$ | — 64·0 | 2 | — 54·5 | 2 | — 21 | $1^1/_2$ | — 15 | „ |
| 4 | — 12·0 | $2^1/_2$ | — 68·0 | 3 | — 59·0 | 3 | — 35 | $2^1/_2$ | — 20 | „ |
| 6 | — 18·0 | $3^1/_2$ | — 70·0 | 4 | — 61·0 | 4 | — 43 | $3^1/_2$ | — 25 | „ |
| 8 | — 23·0 | $4^1/_2$ | — 70·7 | 5 | — 61·6 | 6 | — 53·8 | $6^1/_2$ | — 28·5 | „ |
| 12 | — 29·9 | $6^1/_2$ | — 69·0 | 7 | — 62·3 | 8 | — 59·6 | $7^1/_2$ | — 30·2 | „ |
| 16 | — 34·4 | $8^1/_2$ | — 72·4 | 9 | — 62·4 | 10 | — 62·8 | $8^1/_2$ | — 30·8 | „ |
| 20 | — 38·0 | — | — | — | — | 12 | — 65·2 | $11^1/_2$ | — 31·1 | „ |
| 24 | — 40·2 | — | — | — | — | 14 | — 64·4 | $13^1/_2$ | — 31·4 | „ |
| 28 | — 42·6 | — | — | — | — | 16 | — 66·7 | $15^1/_2$ | — 31·5 | „ |
| 34 | — 44·6 | — | — | — | — | 18 | — 69·4 | $19^1/_2$ | — 31·7 | „ |
| 44 | — 46·6 | — | — | — | — | 20 | — 70·0 | — | — | „ |
| 50 | — 47·4 | — | — | — | — | 24 | — 72·2 | — | — | „ |
| 55 | — 47·5 | — | — | — | — | 26 | — 72·2 | — | — | „ |
| 2 | — 46·2 | $^1/_2$ | — 63·0 | 1 | — 51 | 1 | — 71·5 | $^1/_2$ | — 29·2 | Dunkel |
| 6 | — 42·8 | $1^1/_2$ | — 49·3 | 2 | — 43 | 2 | — 64·8 | $1^1/_2$ | — 25·3 | „ |
| 10 | — 40·1 | $2^1/_2$ | — 39·2 | 3 | — 36 | 3 | — 60·5 | $2^1/_2$ | — 21·8 | „ |
| 15 | — 36·8 | $4^1/_2$ | — 34·0 | $4^1/_2$ | — 29·5 | 4 | — 57·0 | $3^1/_2$ | — 19·0 | „ |
| 20 | — 33·9 | $6^1/_2$ | — 29·2 | $6^1/_2$ | — 23 | 5 | — 54·0 | $4^1/_2$ | — 16·3 | „ |
| 25 | — 30·6 | $8^1/_2$ | — 28·8 | $7^1/_2$ | — 21·2 | 6 | — 51·6 | $5^1/_2$ | — 14·0 | „ |
| 30 | — 29·6 | $10^1/_2$ | — 22·5 | 9 | — 17·8 | 8 | — 47·2 | $6^1/_2$ | — 12·5 | „ |
| 36 | — 26·3 | — | — | 11 | — 12·6 | 10 | — 44·4 | $7^1/_2$ | — 11·0 | „ |
| 41 | — 25·2 | — | — | 13 | — 9·3 | 14 | — 39·2 | $9^1/_2$ | — 8·2 | „ |
| 46 | — 23·0 | — | — | — | — | 16 | — 37·3 | $11^1/_2$ | — 6·2 | „ |
| 50 | — 22·1 | — | — | — | — | 20 | — 33·2 | $15^1/_2$ | — 3·3 | „ |
| 60 | — 19·8 | — | — | — | — | 24 | — 27·8 | $19^1/_2$ | — 1·2 | „ |
| 70 | — 16·9 | — | — | — | — | 26 | — 26·9 | 34 | + 0·1 | „ |
| 80 | — 15·5 | — | — | — | — | 30 | — 23·5 | — | — | „ |
| — | — | — | — | — | — | 34 | — 22·5 | — | — | „ |
| — | — | — | — | — | — | 44 | — 29 ? | — | — | „ |
| — | — | — | — | — | — | 50 | — 16·5 | — | — | „ |

## Tabelle 11.

25°. — Lichtstärke 4.

0·1-mol. $U\left(\frac{50}{50}\right)$. $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$.

| Min. | M. V. | | Min. | M. V. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0 | Dunkel | $^1/_2$ | — 4·3 | Dunkel |
| $^1/_2$ | — 2 | Hell | $1^1/_2$ | — 1·1 | „ |
| $2^1/_2$ | — 6 | „ | 2 | — 0·5 | „ |
| $3^1/_2$ | — 4·3 | „ | $2^1/_2$ | — 0·0 | „ |
| $4^1/_2$ | — 6·4 | „ | | | |
| $6^1/_2$ | — 6·5 | „ | | | |

## Tabelle 12.

Belichtung bei 25°.

| $\frac{50\ U^{IV}}{50\ U^{VI}}$ kein Alkohol | | $\frac{50\ U^{IV}}{50\ U^{VI}}$ 0·1 ccm Alkohol | | $\frac{50\ U^{IV}}{50\ U^{VI}}$ 0·3 ccm Alkohol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Min. | M. V. | Min. | M. V. | Min. | M. V. | |
| 0 | — 1·2 | 0 | — 22 | 0 | + 9·5 | Lichtstärke 1 |
| $^1/_2$ | — 17 | 1 | — 45 | $1^1/_2$ | — 36·5 | |
| $1^1/_2$ | — 47 | 3 | — 50 | $3^1/_2$ | — 47·8 | |
| $2^1/_2$ | — 54 | 6 | — 53·5 | $6^1/_2$ | — 49·2 | |
| $4^1/_2$ | — 58·5 | 10 | — 54·7 | $10^1/_2$ | — 50 | |
| $13^1/_2$ | — 62·3 | 14 | — 54·7 | $14^1/_2$ | — 49·5 | |
| $24^1/_2$ | — 70·4 | 24 | — 62 | $24^1/_2$ | — 58·4 | Lichtstärke 2 |
| $33^1/_2$ | — 80·5 | 35 | — 72·7 | $35^1/_2$ | — 70·2 | Lichtstärke 4 |
| 0 | — 70·4 | $^1/_2$ | — 67·5 | 1 | — 52·5 | Abklingen |
| 1 | — 62 | $1^1/_2$ | — 56 | 2 | — 42 | |
| 2 | — 53·5 | $2^1/_2$ | — 49 | 3 | — 34·2 | |
| $3^1/_2$ | — 44 | $3^1/_2$ | — 44·5 | 4 | — 29 | |
| 5 | — 39 | $4^1/_2$ | — 41·3 | 5 | — 27·5 | |
| 8 | — 30·2 | $6^1/_2$ | — 34·5 | 7 | — 18 | |
| 10 | — 26·3 | $8^1/_2$ | — 30 | 9 | — 13 | |
| 15 | — 18 | $12^1/_2$ | — 24·3 | 13 | — 6·7 | |
| 20 | — 14 | $14^1/_2$ | — 22·4 | 15 | — 3·8 | |

## Tabelle 13.

Lichtabsorption.

$^1/_{10}$-mol. Uranosulfat in 1-norm. $H_2SO_4$.

| $\mu\mu$ | $ScT$ | $\varepsilon$ | $A = \frac{c}{\varepsilon}$ | $\mu\mu$ | $ScT$ | $\varepsilon$ | $A = \frac{c}{\varepsilon}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 730—684 | 80 | 0·097 | 1·031 | 518—510 | 58 | 0·267 | 0·423 |
| 676—634 | 2 | 1·699 | 0·059 | 506—479 | 4 | 1·398 | 0·071 |
| 624—612 | 21 | 0·678 | 0·148 | 473—467 | 8 | 1·097 | 0·091 |
| 612—594 | 41 | 0·387 | 0·258 | 467—456 | 18 | 0·745 | 0·134 |
| 592—565 | 69 | 0·161 | 0·620 | 456—446 | 41 | 0·387 | 0·258 |
| 560—550 | 5 | 1·301 | 0·077 | 446—440 | 35 | 0·456 | 0·219 |
| 544—530 | 27 | 0·569 | 0·176 | 431—423 | 18 | 0·745 | 0·134 |
| 530—518 | 75 | 0·125 | 0·801 | 423—419 | 18 | 0·745 | 0·134 |

## Tabelle 14.

Lichtabsorption.

$^1/_{25}$-mol. Uranosulfat in 1-norm. $H_2SO_4$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 780—740 | 75 | 0·125 | 0·320 | 531—518 | 77 | 0·114 | 0·352 |
| 740—716 | 84 | 0·076 | 0·528 | 518—510 | 78 | 0·1079 | 0·371 |
| 716—688 | 72 | 0·143 | 0·280 | 510—502 | 44 | 0·357 | 0·112 |
| 684—668 | 12·5 | 0·903 | 0·044 | 500—490 | 20 | 0·699 | 0·057 |
| 668—652 | 4·5 | 1·347 | 0·030 | 490—479 | 18 | 0·745 | 0·054 |
| 649—632 | 14 | 0·854 | 0·047 | 479—467 | 29 | 0·538 | 0·074 |
| 630—612 | 45 | 0·347 | 0·116 | 467—456 | 44 | 0·357 | 0·112 |
| 612—584 | 68 | 0·168 | 0·239 | 456—446 | 63 | 0·201 | 0·199 |
| 584—568 | 78 | 0·108 | 0·371 | 446—436 | ~50 | ~0·301 | ~0·133 |
| 565—556 | 42 | 0·377 | 0·106 | 436—420 | 39 | 0·409 | 0·098 |
| 554—546 | 23 | 0·638 | 0·063 | 420—412 | 72 | 0·143 | 0·280 |
| 546—531 | 54 | 0·268 | 0·150 | 412— | ~85 | 0·071 | 0·567 ? |

| $\mu\mu$ | $ScT$ | $\varepsilon$ | $A = \frac{c}{\varepsilon}$ | $\mu\mu$ | $ScT$ | $\varepsilon$ | $A = \frac{c}{\varepsilon}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|

Tabelle 15.

Lichtabsorption.

$^1/_{100}$-mol. Uranosulfat in 1-norm. $H_2SO_4$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 770—724 | 85 | 0·071 | 0·142 | 526—509 | 90 | 0·0458 | 0·218 |
| 724—668 | 76 | 0·119 | 0·084 | 504—494 | 59 | 0·229 | 0·044 |
| 668—658 | 39 | 0·409 | 0·025 | 490—479 | 59 | 0·229 | 0·044 |
| 652—422 | 63 | 0·201 | 0·050 | 479—467 | 71 | 0·149 | 0·067 |
| 622—598 | 76 | 0·119 | 0·084 | 467—456 | 77 | 0·1135 | 0·088 |
| 598—568 | 90 | 0·046 | 0·218 | 456—446 | 89 | 0·0506 | 0·198 |
| 568—550 | 67 | 0·174 | 0·058 | 446—436 | 80 | 0·097 | 0·103 |
| 550—532 | 71 | 0·149 | 0·067 | 436—427 | 67 | 0·174 | 0·058 |

Tabelle 16.

Lichtabsorption.

$^1/_{50}$-mol. Uranosulfat in $^1/_5$-norm. $H_2SO_4$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 750—723 | 77 | 0·114 | 0·176 | 557—543 | 45 | 0·347 | 0·058 |
| 723—702 | 79 | 0·102 | 0·195 | 543—527 | 69 | 0·161 | 0·124 |
| 702—683 | 73 | 0·137 | 0·146 | 527—515 | 74 | 0·131 | 0·153 |
| 683—670 | 35 | 0·456 | 0·044 | 510—490 | 35 | 0·456 | 0·044 |
| 670—665 | 26 | 0·585 | 0·034 | 490—478 | 32 | 0·495 | 0·040 |
| 665—647 | 16 | 0·796 | 0·025 | 478—467 | 43 | 0·367 | 0·055 |
| 645—623 | 34 | 0·469 | 0·043 | 467—456 | 51 | 0·292 | 0·068 |
| 623—603 | 57 | 0·244 | 0·082 | 456—445 | 67 | 0·174 | 0·115 |
| 603—585 | 67 | 0·174 | 0·115 | 445—435 | 49 | 0·310 | 0·065 |
| 585—568 | 73 | 0·137 | 0·145 | 535—425 | 45 | 0·347 | 0·058 |
| 568—557 | 68 | 0·168 | 0·119 | | | | |

Tabelle 17.

Lichtabsorption.

$^1/_{10}$-mol. Uranylsulfat in 1-norm. $H_2SO_4$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 780—750 | 67 | 0·174 | 0·575 | 509—500 | 86 | 0·066 | 1·515 |
| 750—722 | 80 | 0·097 | 1·031 | 500—493 | 74 | 0·131 | 0·763 |
| 722—688 | 81 | 0·092 | 1·087 | 493—487 | 72 | 0·143 | 0·699 |
| 688—665 | 79 | 0·102 | 0·980 | 487—479 | 71 | 0·149 | 0·671 |
| 665—648 | 82 | 0·086 | 1·162 | 479—470 | 51 | 0·292 | 0·342 |
| 648—626 | 84 | 0·076 | 1·316 | 469—462 | 49 | 0·310 | 0·323 |
| 626—608 | 80 | 0·097 | 1·031 | 462—458 | 32 | 0·495 | 0·202 |
| 608—584 | 81 | 0·092 | 1·087 | 454—446 | 30 | 0·523 | 0·191 |
| 578—563 | 83 | 0·081 | 1·235 | 446—438 | 23 | 0·638 | 0·157 |
| 563—544 | 82 | 0·086 | 1·162 | 438—425 | 12 | 0·921 | 0·109 |
| 544—525 | 85 | 0·071 | 1·408 | 425—414 | 8 | 1·097 | 0·091 |
| 525—509 | 86 | 0·066 | 1·515 | | | | |

Braunschweig, Technische Hochschule.

# Über das Oxydationspotential der Oxalate des Eisens und des Oxalations.

Von

**C. Schaper.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 10.)

Es ist von E. Baur[1]) bereits mitgeteilt worden, dass das elektrolytische Potential der Ferro-Ferrioxalatelektrode bei $+0{\cdot}02$ Volt liegt (bezogen auf die Wasserstoffelektrode). Nachfolgend sollen die Messungen wiedergegeben werden, aus denen sich dieses Potential ergibt. Die Ferro-Ferrioxalatelektrode ist von mir ausführlich untersucht worden, sowohl wegen der Beziehung zum Oxalsäure-Kohlensäurepotential, als auch weil die Elektrode zu denjenigen gehört, die durch Licht beeinflusst werden. Die Untersuchung dieses Einflusses bleibt besondern Mitteilungen vorbehalten. Hier sollen nur die Dunkelpotentiale und daran anschliessend Versuche über die Einwirkung der Kohlensäure auf Ferrokaliumoxalat zur Darstellung kommen.

Einige Messungen an der Ferro-Ferrioxalatelektrode sind schon früher im Abeggschen Laboratorium angestellt und von H. Schäfer in dessen Dissertation[2]) publiziert worden. Ich werde dessen Daten mit den meinigen weiter unten zum Vergleich bringen.

## 1. Potentialmessungen.

Die Lösungen des Kaliumferrioxalates und Kaliumferrooxalates wurden auf folgende Weise hergestellt: Äquivalente, abgewogene Mengen von festem Kaliumoxalat und Ferrooxalat wurden in eine Flasche gebracht, die Luft durch Kohlensäure verdrängt, um das später entstehende Kaliumferrooxalat vor Oxydation zu schützen. Darauf wurde 1-mol., $^1/_{10}$-mol., usw. Kaliumoxalatlösung dazu gebracht und mit einem Glasstopfen die Flasche geschlossen. Unter öfterm Umschütteln lässt man einige Tage stehen, bis das Ferrooxalat gelöst ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908).

[2]) Beiträge zur Charakteristik des Oxalations. Leipzig 1905.

Das Kaliumferrioxalat (fein pulverisiertes, nochmals umkristallisiertes Merckscheses Präparat) wurde bei Lichtausschluss in den gewählten Mengen Kaliumoxalatlösung aufgelöst. Beide Lösungen wurden vor Licht geschützt in Flaschen mit Büretten aufbewahrt, und zwar die Ferrolösung unter Kohlensäurepression. Die Lösungen liess man aus den Büretten in die Elektrodengefässe unter Kohlensäureatmosphäre einfliessen. Diese bestanden aus U-förmigen Gefässen mit Hahn. Sie enthielten in ihrem einen Schenkel je eine blanke und platinierte Platinelektrode. Nachdem diese mit der Ferro-Ferrilösung beschickt war, wurde Paraffinöl darüber geschichtet und zum weitern Ausschluss der Luft indifferentes Gas — Kohlensäure oder Stickstoff — darüber geleitet. Durch Umwickeln der Gefässe mit Stanniolpapier und durch Papphüllen wurden die Gefässe vor Licht geschützt. Der andere Schenkel der U-Gefässe enthielt $3^1/_2$-norm. Chlorkaliumlösung und wurde mit der Normal-Kalomelelektrode verbunden. Die Bohrung des Hahnes war durch einen Filtrierpapierstopfen ausgefüllt, um Vermischung des Zwischenelektrolyten mit der Ferro-Ferrilösung zu vermeiden.

Für die gesättigten Lösungen, deren Potentiale im Thermostaten zu messen waren, diente ein zylindrisches Gefäss, durch dessen Stopfen ausser den Elektroden noch ein Glasrohr mit oben kugeliger Erweiterung ging. Dieses war mit gelatinierter *KCl*-Lösung gefüllt und diente dazu, die elektrolytische Verbindung mit der Normalelektrode herzustellen.

## Messungen.

Die folgenden Tabellen 1—5 enthalten die Messungen. Der Kopf der Tabellen gibt die Zusammensetzung der gemessenen Lösung an. „*plat*“ und „*bl*“ bedeutet platinierte und blanke Elektrode. Die Zahlen sind die gegen die Normalkalomelelektrode unter Zwischenschaltung konzentrierter Chlorkaliumlösung direkt gemessene E. K. in Volts. $\pi$ bedeutet das Potential gegen die Wasserstoffelektrode. Das Vorzeichen bezieht sich auf die Ladung der Elektrode.

Den Messungen ist das Datum hinzugefügt. Man sieht, dass dieselben lange Zeit hindurch beobachtet wurden, und dass die Konstanz der Potentiale, sowie die Übereinstimmung der platinierten und blanken Elektroden in den meisten Fällen gut ist. Die Messungen bei 17° beziehen sich auf Zimmertemperatur; die andern sind im Thermostaten ausgeführt.

Unter Nr. 13 sind zwei Füllungen mit Ferrikaliumoxalat, gesättigt an Ferrooxalat verzeichnet, die ungleiches Potential gegeben haben. Ich kann nicht entscheiden, welches das richtige ist. Der Theorie nach müsste es positiver sein als das vorhergehende mit 0·001 Mol Kaliumoxalat.

Tabelle 1.

17°.

| Nummer | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusammensetzung der Lösungen | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·05 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·0425 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0075 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·035 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·015 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·025 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·025 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·015 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·035 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·0075 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0425 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | |
| Platinelektrode | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* |
| Datum | | | | | | | | | | | | |
| 7. II. 08 | 0·279 | 0·279 | 0·275 | 0·275 | 0·266 | 0·266 | 0·240 | 0·242 | 0·220 | 0·220 | 0·203 | 0·193 |
| 8. „ „ | 0·279 | 0·279 | — | 0·273 | 0·265 | 0·265 | 0·239 | 0·240 | 0·220 | 0·220 | 0·208 | 0·199 |
| 10. „ „ | 0·278 | 0·278 | — | 0·271 | 0·266 | 0·266 | 0·232 | 0·233 | 0·216 | 0·215 | 0·189 | 0·177 |
| 12. „ „ | 0·280 | 0·280 | — | 0·271 | 0·267 | 0·267 | 0·242 | 0·243 | 0·221 | 0·222 | — | — |
| 14. „ „ | — | — | — | 0·276 | — | — | 0·237 | 0·237 | — | — | — | — |
| Mittel | 0·279 | | 0·274 | | 0·266 | | 0·239 | | 0·219 | | 0·195 | |
| $\pi$ | + 0·004 | | + 0·009 | | + 0·017 | | + 0·044 | | + 0·064 | | + 0·088 | |

Tabelle 2.

17°.

| Nummer | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusammensetzung der Lösungen | 0·1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·00426 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>(gesättigte Lösung) | | 0·1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·00341 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·001 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 0·1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·00213 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0025 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | 0·1 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·00085 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·004 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | Bemerkungen |
| Platinelektrode | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | |
| Datum | | | | | | | | | |
| 24. II. 08 | 0·256 | 0·252 | 0·225 | 0·226 | — | — | — | — | |
| 26. „ „ | 0·257 | 0·255 | 0·222 | 0·222 | — | — | 0·165 | 0·148 | Erste Füllung |
| 27. „ „ | 0·256 | 0·254 | 0·219 | 0·219 | — | — | 0·172 | 0·165 | |
| 28. „ „ | 0·257 | 0·255 | 0·219 | 0·219 | — | — | 0·168 | 0·164 | |
| 29. „ „ | 0·257 | 0·256 | 0·218 | 0·218 | 0·194 | 0·192 | — | — | Zweite unabhängige Füllung |
| 2. III. 08 | 0·258 | 0·257 | 0·219 | 0·219 | 0·196 | 0·195 | 0·145 | 0·142 | |
| 10. „ „ | 0·262 | 0·261 | 0·221 | 0·221 | 0·197 | 0·197 | 0·164 | 0·163 | |
| Mittel | 0·257 | | 0·220 | | 0·195 | | 0·160 | | |
| $\pi$ | + 0·026 | | + 0·063 | | + 0·088 | | + 0·123 | | |

Tabelle 3.

17°.

Tabelle 3.
17°.

| Nummer | 11 | | 12 | | | | 13 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusammensetzung der Lösungen | 0·01 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·100 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0016 „ Gesamtkonzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$<br>Sättigung an $FeC_2O_4$ | | 0·001 Mol $K_2C_2O_4$<br>0·100 „ $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0008 „ Gesamtkonzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$<br>Sättigung an $FeC_2O_4$ | | | | 0·100 Mol $K_3Fe(C_2O_4)_3$<br>0·0005 „ Gesamtkonzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$<br>Sättigung an $FeC_2O_4$ | | | |
| Datum | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* |
| 19. III. 08 | 0·038 | 0·039 | 0·070 | 0·054 | 0·098 | 0·060 | 0·060 | 0·060 | 0·048 | 0·052 |
| 21. „ „ | 0·039 | 0·039 | 0·060 | 0·057 | 0·074 | 0·068 | 0·065 | 0·065 | 0·052 | 0·052 |
| 29. „ „ | 0·038 | 0·038 | 0·107 | 0·093 | 0·079 | 0·071 | 0·074 | 0·075 | 0·050 | 0·046 |
| 30. „ „ | 0·038 | 0·038 | 0·083 | 0·082 | 0·076 | 0·072 | 0·074 | 0·075 | 0·044 | 0·044 |
| 5. IV. „ | 0·038 | 0·038 | 0·065 | 0·065 | 0·078 | 0·075 | 0·075 | 0·076 | 0·043 | 0·043 |
| Mittel | 0·038 | | 0·073 | | 0·075 | | 0·071 | | 0·048 | |
| | | | 0·074 | | | | | | | |
| $\pi$ | + 0·245 | | + 0·357 | | | | + 0·354 | | + 0·331 | |

Tabelle 4.

| Nummer | 14 | | | | | | 15 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bodenkörper | $K_3Fe(C_2O_4)_3$ gesättigt<br>$FeC_2O_4$ „ } Lösung *H* | | | | | | $K_2C_2O_4$ gesättigt<br>$K_3Fe(C_2O_4)_3$ „<br>$K_2Fe(C_2O_4)_2$ „ } Lösung *K* | | | | | |
| Temperatur | 17° | | 25° | | 30° | | 17° | | 25° | | 30° | |
| Analytische Zusammensetzung | 0·005 $FeC_2O_4$<br>0·299 $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | | | | | 1·880 $K_2C_2O_4$<br>0·540 $FeC_2O_4$<br>0·095 $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | | | | |
| Datum | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* | *plat* | *bl* |
| 17° 25° 30° | | | | | | | | | | | | |
| 28. IV. 6. V. 9. V. | 0·105 | 0·101 | 0·099 | 0·098 | 0·094 | 0·094 | 0·333 | 0·332 | 0·327 | 0·328 | 0·324 | 0·324 |
| 5. V. 7. V. 11. V. | 0·107 | 0·103 | 0·101 | 0·100 | 0·093 | 0·094 | 0·328 | 0·328 | 0·320 | 0·321 | 0·323 | 0·323 |
| 8. V. 12. V. | — | — | 0·101 | 0·100 | 0·092 | 0·092 | — | — | 0·319 | 0·320 | 0·323 | 0·323 |
| Mittel | 0·104 | | 0·100 | | 0·093 | | 0·330 | | 0·323 | | 0·323 | |
| $\pi$ | + 0·387 | | + 0·384 | | + 0·376 | | — 0·047 | | — 0·040 | | — 0·040 | |

Tabelle 5.

| Nummer | 16 | | | | | | 17 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bodenkörper | $FeC_2O_4$ $K_2Fe(C_2O_4)_2$ gesättigt, „ Lösung $D$ | | | | | | $FeC_2O_4$ $K_2Fe(C_2O_4)_2$ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ gesättigt, „ „ Lösung $J$ | | | | | |
| Temperatur | 17° | | 25° | | 30° | | 17° | | 25° | | 30° | |
| Analytische Zusammensetzung | | | 1·418 $K_2C_2O_4$ 0·456 $FeC_2O_4$ | | | | | | 1·430 $K_2C_2O_4$ 0·450 $FeC_2O_4$ 0·140 $K_3Fe(C_2O_4)_3$ | | | |
| Datum | *plat.* | *bl.* | *plat.* | *bl.* | *plat.* | *bl.* | *plat.* | *bl.* | *plat.* | *bl.* | *plat.* | *bl.* |
| 17° 25° 30° | | | | | | | | | | | | |
| 28.V. 6.V. 9.V. | 0·340 | 0·340 | 0·338 | 0·338 | 0·341 | 0·341 | — | 0·321 | — | 0·313 | — | 0·308 |
| 5.V. 7.V. 11.V. | 0·335 | 0·335 | 0·337 | 0·337 | 0·340 | 0·340 | — | 0·319 | — | 0·309 | — | 0·308 |
| 8.V. 12.V. | | | 0·336 | 0·336 | 0·340 | 0·340 | — | | — | 0·308 | — | 0·307 |
| Mittel | 0·337 | | 0·337 | | 0·340 | | 0·320 | | 0·310 | | 0·308 | |
| $\pi$ | — 0·054 | | — 0·054 | | — 0·057 | | — 0·037 | | — 0·027 | | — 0·025 | |

Die Konzentration des Ferrogehaltes in Nr. 11 ist durch Analyse bestimmt worden nach einer noch später mitzuteilenden Methode.

Die entsprechende Konzentration in Nr. 12 ist interpoliert zwischen Nr. 11 und Nr. 13. Die Ferrokonzentration in Nr. 13 ist der Löslichkeit des Ferrooxalates in Wasser gleichgesetzt worden. Dieselbe beträgt nach H. Schäfer[1]) bei 25° 0·00054 Mol/Liter. Für 17° setzen wir rund 0·0005 Mol/Liter. Die Bodenkörperlösungen Nr. 14 bis 17 sind bei 25° analysiert worden (Methode siehe weiter unten). Die erforderlichen Lösungen sind nicht dieselben, an denen das Potential gemessen wurde, sondern besonders hergestellte, die im Thermostaten genügend lange Zeit, ca. drei Wochen, verblieben und von Zeit zu Zeit geschüttelt wurden.

Das Doppelsalz $K_2Fe(C_2O_4)_2$ — goldgelbe Kristalle — scheidet sich langsam aus den Lösungen 15, 16 und 17 ab. Um sein Erscheinen zu beschleunigen, erwärmt man vorübergehend die Lösung, welche aus Ferrooxalat und Kaliumoxalat im Überschuss — beide sind in fester Form anzuwenden — bereitet wird.

Wir haben nun aus den Mittelwerten $\pi$ nach der Formel:

$$\pi = \varepsilon + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe(C_2O_4)_3'''']}{[Fe(C_2O_4)_2'']\,[C_2O_4'']}$$

den Wert von $\varepsilon$ zu berechnen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 320 (1905).

In der Tabelle stehen die Gesamtkonzentrationen; um auf die Ionenkonzentration zu kommen, ist es nötig, die Dissociationsgrade zu berücksichtigen.

Der Dissociationsgrad des dreimal einwertigen Salzes $[Fe(C_2O_4)_3]K_3$ wird geringer sein als der des zweimal einwertigen Salzes $[Fe(C_2O_4)_2]K_2$. Da aber der Quotient beider allein vorkommt, so wird dieser von 1 nicht sehr verschieden sein, so dass man beide Dissociationsgrade vernachlässigen und statt dessen mit den Gesamtmengen der Salze rechnen kann. Für den Dissociationsgrad $\alpha$ des Kaliumoxalates können wir aus den Tabellen von Kohlrausch-Holborn[1]) folgende Tabelle berechnen.

**Elektrolytische Dissociation von Kaliumoxalat.**

$\lambda_\infty^{18} = 128{\cdot}3.$

| $m$ | $\lambda^{18°}$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 0·5 | 73·6 | 0·57 |
| 0·1 | 88·7 | 0·69 |
| 0·01 | 108·3 | 0·84 |
| 0·001 | 119·7 | 0·93 |

Nun brauchen wir aber noch den Dissociationsgrad bei molarer Konzentration. Am besten ist es, ihn der entsprechenden Dissociation eines analog gebauten, gut bekannten Salzes gleich zu setzen, z. B. des Natriumsulfates. Für dieses entnehmen wir den Tabellen von von Kohlrausch-Holborn[2]) folgende $\alpha$-Werte.

| Molarität | $\alpha$ |
|---|---|
| 1·0 | 0·36 |
| 0·1 | 0·65 |
| 0·01 | 0·84 |
| 0·001 | 0·93 |

Für die beiden letzten Verdünnungen stimmen die $\alpha$-Werte genau mit denen des Kaliumoxalates überein. Für 0·1 und 1·0-molare Lösungen sind in der folgenden Berechnung auch die $\alpha$-Werte des Natriumsulfates verwendet worden.

In den verdünnten Lösungen muss man auch den Komplexzerfall des Ferrooxalations berücksichtigen. Dazu ist die Kenntnis der Komplexzerfallskonstanten erforderlich:

$$\frac{[Fe(C_2O_4)_2'']}{[Fe(C_2O_4)][C_2O_4'']} = K_2,$$

und diejenige der elektrolytischen Dissociationskonstanten des Ferrooxalates:

[1]) „Das Leitvermögen der Elektrolyte", Leipzig 1898, S. 161 u. 200.

[2]) Loc. cit.

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}][C_2O_4^{\prime\prime}]}{[FeC_2O_4]} = K_1.$$

$K_2$ ist von H. Schäfer[1]) für 25° bestimmt worden, indem er die Löslichkeit von Ferrooxalat in Kaliumoxalat durch Schüttelversuche feststellte.

Er findet: $K_2 = 7 . 10^2$.

$K_1$ kann aus der Löslichkeit des Ferrooxalates in reinem Wasser berechnet werden unter Annahme einer elektrolytischen Dissociation von 90%. Dieser Wert ist zu schätzen nach Analogie der Dissociation der gesättigten Lösung von Bleisulfat[2]), eines ebenfalls $2\times2$-wertigen Salzes, von ähnlicher Löslichkeit der Grössenordnung nach. Die Löslichkeit selbst wird von H. Schäfer[3]) angegeben zu:

$5{\cdot}38 . 10^{-4}$ Mol pro Liter bei 25°.

Damit wird die elektrolytische Dissociationskonstante:

$$\frac{[F^{\cdot\cdot}][C_2O_4]}{[FeC_2O_4]} = 4{\cdot}36 . 10^{-3} = K_1.$$

Nun lässt sich die gesuchte Konzentration von $Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime}$ berechnen wie folgt: Da es sich um verdünnte Lösungen handelt, so wird das undissociierte $Fe(C_2O_4)_2K_2$ zu vernachlässigen sein. Es ist:

$$Fe^{\cdot\cdot} + FeC_2O_4 + Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime} = A. \quad (1)$$

$A$ ist der analytische Ferrogehalt.

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}][C_2O_4^{\prime\prime}]}{[Fe(C_2O_4)]} = 4{\cdot}36 . 10^{-3} = K_1, \quad (2)$$

$$\frac{[Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime}]}{[Fe(C_2O_4)][C_2O_4^{\prime\prime}]} = 0{\cdot}7 . 10^3 = K_2. \quad (3)$$

Diese 3 Gleichungen werden nach $[Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime}]$ aufgelöst, z. B. für Nr. 11.

$$[C_2O_4^{\prime\prime}] = 0{\cdot}0084,$$

$$\frac{[Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime}]}{[FeC_2O_4]} = 0{\cdot}7 . 10^3 . 0{\cdot}0084 = 5{\cdot}91,$$

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[FeC_2O_4]} = \frac{4{\cdot}36 . 10^{-3}}{0{\cdot}0084} = 0{\cdot}52.$$

Demnach ist:

$$Fe^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}00182,$$
$$FeC_2O_4 = 0{\cdot}000215,$$
$$Fe(C_2O_4)_2^{\prime\prime} = 0{\cdot}00128.$$

Ebenso ist die Komplexionkonzentration für Nr. 12 berechnet.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 319 (1905).

[2]) Vgl. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 604 (1903).

[3]) Loc. cit. Seite 320.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Ionenkonzentrationen und zugehörigen $\pi$ zusammengestellt und daraus das elektrolytische Potential $\varepsilon$ berechnet.

Tabelle 6.

Berechnung von $\varepsilon$.

| Nr. | $C_2O_4''$ | $Fe(C_2O_4)_1'''$ | $Fe(C_2O_4)_3'''$ | $\pi$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·36 | 0·0425 | 0·0075 | + 0·009 | + 0·027 |
| 3 | „ | 0·035 | 0·015 | 0·017 | 0·013 |
| 4 | „ | 0·025 | 0·025 | 0·044 | 0·018 |
| 5 | „ | 0·015 | 0·035 | 0·064 | 0·017 |
| 6 | „ | 0·0075 | 0·0425 | 0·088 | 0·019 |
| 8 | 0·065 | 0·00341 | 0·001 | 0·063 | 0·025 |
| 9 | „ | 0·00213 | 0·0025 | 0·088 | 0·015 |
| 10 | „ | 0·00085 | 0·004 | 0·123 | 0·020 |
| 11 | 0·0084 | 0·00128 | 0·065 | 0·245 | 0·026 |
| 12 | 0·00093 | $0·82 \cdot 10^{-4}$ | 0·065 | 0·357 | 0·013 |
| | | | | Mittel | 0·020 |

Wie man sieht, schwanken die Werte $\varepsilon$ um einige Millivolt um den Mittelwert + 0·020 Volt, während der Term unter dem Logarithmus um das 1 000 000-fache wechselt. Man kann also sagen, dass die Forderungen der Theorie an den Ferro-Ferrioxalatpotentialen in sehr weitem Umfange bestätigt werden konnten.

Was nun die Messungen H. Schäfers[1]) anbetrifft, so hat dieser Lösungen, die aus Mohrschem Salz und Eisenalaun hergestellt waren, mit Kaliumoxalat versetzt und gegen die Normalkalomelelektrode gemessen. Aus den Angaben der Tabelle 20 auf S. 43 seiner Dissertation lässt sich die folgende Tabelle 7 berechnen. Die Konzentrationen der Komplexionen ergeben sich aus den Angaben über die angewandten

Tabelle 7.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe(C_2O_4)_3'''$ | $Fe(C_2O_4)_3''$ | freies $K_2C_2O_4$ Molar | $\alpha$ | $C_2O_4''$ | $0·058 \cdot \log \frac{[Fe(C_2O_4)_3'''][Fe(C_2O_4)_3'']}{[Fe(C_2O_4)_3'']^2 [C_2O_4'']^3}$ | $\pi$ nach *H. Schäfer* | |
| 0·045 | 0·005 | 0·355 | 0·6 | 0·213 | 0·094 | 0·069 | — 0·025 |
| 0·025 | 0·025 | 0·375 | 0·6 | 0·222 | 0·038 | 0·010 | — 0·028 |
| 0·005 | 0·045 | 0·395 | 0·59 | 0·234 | 0·019 | — 0·035 | — 0·016 |
| 0·045 | 0·005 | 0·105 | 0·69 | 0·073 | 0·121 | 0·098 | — 0·023 |
| 0·025 | 0·025 | 0·125 | 0·67 | 0·084 | 0·074 | 0·027 | — 0·037 |
| 0·005 | 0·045 | 0·145 | 0·66 | 0·096 | 0·004 | — 0·015 | — 0·019 |
| | | | | | | Mittel | — 0·025 |

[1]) Loc. cit., Dissertation.

Mengen Eisensalz, die Konzentration des Oxalations ergibt sich aus den zugesetzten Mengen Kaliumoxalat, abzüglich der Menge, die von den Eisenionen zur Komplexbildung verbraucht wird und multipliziert mit dem Dissociationsgrad $\alpha$ des Kaliumoxalates mit Hilfe der weiter oben von mir angebenen Grundlagen.

Wie man sieht, folgen die Schäferschen Messungen ebenfalls der Formel. Freilich ist das untersuchte Intervall viel kleiner. Auffallend ist aber, dass der Absolutwert der Konstanten Schäfers von dem meinigen um rund 0·04 Volt abweicht (Einfluss des Lichtes?).

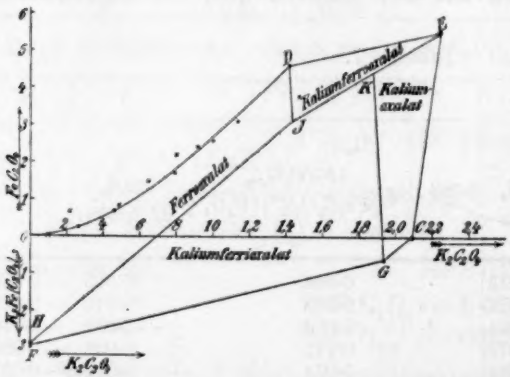
### 2. Löslichkeitsbestimmungen.

Die Potentiale der an einem und mehrern Bodenkörpern gesättigten Lösungen sind gemessen worden im Hinblick auf die Untersuchungen des Lichteinflusses. Da nämlich das Licht Zersetzung des Ferrikomplexes hervorruft, wird es angebracht sein, den Lichteinfluss an Lösungen zu untersuchen, in denen durch Bodenkörper eine oder alle Konzentrationen womöglich konstant gehalten werden. Abgesehen von Übersättigungen und Lösungsverzug sind invariabel die in den Tabellen mit $K$ und $J$ bezeichneten Lösungen.

Tabelle 8.

Mehrfach gesättigte Lösungen (vgl. Diagramm).

| Mole | $C$ | $D$ | $E$ | $F$ | $G$ | $H$ | $J$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_2C_2O_4$ | 2·092 | 1·418 | 2·250 | — | 1·936 | — | 1·430 | 1·88 |
| $FeC_2O_4$ | — | 0·456 | 0·600 | — | — | 0·005 | 0·450 | 0·54 |
| $K_2Fe(C_2O_4)_2$ | — | — | — | 0·299 | 0·068 | 0·299 | 0·140 | 0·095 |




Die in der Tabelle 8 verzeichneten Bodenkörperlösungen $D$, $J$, $K$, $H$ gestatten im Verein mit einigen weitern die Existenzfelder der aus den Komponenten Ferrioxalat, Ferrooxalat und Kaliumoxalat herzustellenden Salze zu umranden. Man erhält das Diagramm, nebenstehende Figur, zudessen Erläuterung die Tabelle 8 gehört.

Auf der Abszisse wird die Kaliumoxalatkonzentration in Molen $K_2C_2O_4$, auf der obern Ordinate die Ferrooxalatkonzentration in Molen

$FeC_2O_4$ und auf der untern Ordinate die Kaliumferrioxalatkonzentration in Molen $K_3Fe(C_2O_4)_3$ abgetragen. Bei Punkten, die sowohl Ferrooxalat als Kaliumferrioxalat enthalten, ist die positive Differenz zwischen beiden nach oben abzutragen. Der Massstab ist auf den Ordinaten doppelt so gross wie auf der Abszisse.

Über die Herstellung der zu analysierenden Lösungen ist schon im ersten Abschnitt das Erforderliche gesagt worden. Hinzuzufügen ist noch, dass diejenigen Lösungen, welche an Kaliumferrooxalat gesättigt sein sollten, durch Auflösen von Ferrooxalat in Kaliumoxalatlösung in der Hitze unter Luftabschluss zu bereiten sind. Bei der Abkühlung fällt dann das Doppelsalz aus. Arbeitet man nur bei gewöhnlicher Temperatur, so ist man nicht sicher, dass sich das kristallisierte Doppelsalz aus den Komponenten bildet.

Die Analyse der Lösungen geschah durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat. Man entnimmt der Lösung zwei Proben, von denen die eine, bei gedämpfter Beleuchtung und vor Luft durch eine Kohlensäureatmosphäre geschützt, sofort titriert wird, während die andere im Dunkeln, eventuell mit etwas Säure versetzt, zwei Tage lang stehen bleibt, wobei sich das Ferrosalz oxydiert. Hierauf wird die Probe auch titriert. Darauf wird die eine oder andere Probe mit Zink reduziert und wieder titriert. Die erste Titration liefert den Ferro- und Oxalatgehalt, die zweite den letztern allein und die dritte das Gesamteisen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode, die auch bei den im folgenden Teil mitzuteilenden Analysen benutzt wurde, ist durch zahlreiche besondere Analysen festgestellt worden[1]).

Die Linie $OD$ im Diagramm (Figur) stellt die Löslichkeit von Ferrooxalat in Kaliumoxalat dar. Dieselbe ist schon durch Löslichkeitsbestimmungen von H. Schäfer[2]) bekannt. Ich habe einige Punkte dieser Kurve zur Kontrolle bestimmt, die in der folgenden Tabelle 9 verzeichnet sind. In der Figur sind diese Punkte mit Ringen eingetragen, und die Schäferschen Daten zum Vergleich mit Kreuzen.

**Tabelle 9.**

Löslichkeit von Ferrooxalat in Kaliumoxalat bei 25°.

| Mol $K_2C_2O_4$ | ca. $^1/_4$ | $^1/_2$ | $^1/_1$ | $1^1/_4$ | gesättigt |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2C_2O_4$ | 0·2675 | 0·457 | 0·9215 | 1·141 | 1·418 |
| $FeC_2O_4$ | 0·026 | 0·070 | 0·239 | 0·312 | 0·456 |

[1]) Näheres siehe meine Dissertation.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 320 (1905).

### 3. Das Kohlensäure-Oxalsäurepotential.

Gelingt es, die im Licht stattfindende Zersetzung des Kaliumferrioxalates umzukehren und einen Gleichgewichtszustand herzustellen, so führt das Ferro-Ferrioxalatpotential zur Kenntnis des Kohlensäure-Oxalsäurepotentiales.

Nun wurde in der Mitteilung von E. Baur[1]) über ein Assimilationsmodell bereits vorläufig von einigen Versuchen berichtet, aus denen hervorzugehen schien, dass die Zersetzung unvollständig sei, und auch, dass Kohlensäure von gewöhnlichem Druck eine merkliche Oxydation von Kaliumferrooxalat bewirke. Diese Befunde liessen sich jedoch nur zum Teil aufrecht erhalten, indem jene ersten Versuchsdaten mit einer Analysenmethode erhalten wurden, die sich in der Folge als unzuverlässig herausstellte. Diese Methode bestand darin, in den Oxalatlösungen den Oxalsäuregehalt durch das Kohlenoxyd zu messen, welches sich aus demselben beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt.

Die nachfolgend mitzuteilenden Analysendaten sind alle durch Titration mit Permanganat nach dem im vorhergehenden Abschnitt auseinandergesetzten Verfahren gewonnen worden.

Was nun zunächst die Zersetzung des Kaliumferrioxalates im Licht anbelangt, so fand ich, dass dieselbe zwar im Sonnenlicht so gut wie quantitativ ist, bei mässiger Lichstärke aber scheint die Zersetzung zum Stillstand zu kommen, bevor alles Ferrisalz zersetzt ist, wie die folgende Tabelle 10 zeigt.

Dieses merkwürdige Aussetzen der Zersetzung bei niedriger Lichtstärke gibt indessen noch keinen Beweis für die Umkehrbarkeit der Reaktion, es scheint sich vielmehr um einen Schwellenwert der wirksamen Lichtstärke zu handeln, der von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Derselbe wird in Verbindung mit den Lichtpotentialen weiter zu untersuchen sein[2]).

Sodann untersuchte ich unter Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, ob verdunkelt gehaltene Kaliumferrooxalatlösungen wirklich sichtliche Mengen von Kohlensäure absorbieren.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Dass sich, wie sich bei E. Baur, loc. cit. 683, angegeben findet, Kaliumferrioxalat durch Wärmewirkung allein zersetze, ist nicht richtig. Bei Wiederholung des Versuches unter sorgfältigem Ausschluss des Lichtes und der Luft (Kohlensäureatmosphäre) im Wasserbad bei 80° hat sich auch nach achttägigem Erhitzen keine messbare Zersetzung gezeigt. Dieses steht in Übereinstimmung mit den Angaben, die J. M. Eder (Handbuch d. Photographie, 12. Heft, S. 180, Halle a. S. 1887) darüber macht.

Tabelle 10.

Tabelle 10.

Lösung a = an $K_3Fe(C_2O_4)_3 . 3H_2O$ nahezu gesättigt.
Lösung b = an $K_3Fe(C_2O_4)_3 . 3H_2O$ etwa halb gesättigt.

| Schwaches Tageslicht in einem Kellergeschoss. Trübes Wetter. Januar. | | | | | | Zimmerhelligkeit. Diffuses Tageslicht. März—April. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Lösung a** | | | | | | **Lösung a** | | | | | |
| Exponiert | Verbrauch an ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat auf 5 ccm Lösung | | | | | Datum der Titration | Verbrauch an ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat auf 10 ccm Lösung | | | | |
| | Gesamttiter | Oxalattiter | Ferrotiter | Gesamteisentiter | % $Fe^{\cdot\cdot}$ | | Gesamttiter | Oxalattiter | Ferrotiter | Gesamteisentiter | % $Fe^{\cdot\cdot}$ |
| 3 Tage | 40·00 | 39·66 | 0·34 | 0·94 | 36 | Nach mehrern Wochen Exposition | | | | | |
| 4 „ | 40·00 | 39·83 | 0·27 | 0·83 | 34 | | | | | | |
| 5 „ | 40·00 | 39·83 | 0·27 | 0·83 | 34 | am 6. IV. | 39·51 | 38·84 | 0·67 | 0·87 | 77 |
| 6 „ | 40·00 | 39·83 | 0·27 | 0·83 | 34 | am 23. IV. | 38·74 | 37·98 | 0·76 | 0·86 | 88 |
| **Lösung b** | | | | | | **Lösung b** | | | | | |
| | Verbrauch an ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat auf 5 ccm Lösung | | | | | | Verbrauch an ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat auf 5 ccm Lösung | | | | |
| 4 Tage | 14·96 | 14·76 | 0·2 | 0·6 | 33 | Nach mehrern Wochen Exposition | | | | | |
| 5 „ | 14·76 | 14·56 | 0·2 | 0·6 | 33 | | | | | | |
| 6 „ | 14·76 | 14·56 | 0·2 | 0·6 | 33 | 9. III. | 24·18 | 23·70 | 0·48 | 0·58 | 83 |
| | | | | | | 6. IV. | 23·40 | 23·16 | 0·24 | 0·29 | 83 |
| | | | | | | 20. IV. | 23·91 | 22·86 | 0·25 | 0·29 | 86 |

Sonnenlicht im Freien. August. Lösung a.

| Verbrauch an ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat auf 10 ccm Lösung. Sonnenlicht durch Seidenpapierhüllen geschwächt auf: | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^3/_5$ | | | | | $^1/_4$ | | | | |
| | Gesamttiter | Oxalattiter | Ferrotiter | Gesamteisentiter | % $Fe^{\cdot\cdot}$ | Gesamttiter | Oxalattiter | Ferrotiter | Gesamteisentiter | % $Fe^{\cdot\cdot}$ |
| 19. VIII. | 32·44 | 31·81 | 0·63 | 0·68 | ca. 90 | 32·31 | 31·66 | 0·65 | 0·70 | ca. 90 |
| 25. VIII. | 32·00 | 31·37 | 0·63 | 0·65 | ca. 100 | 31·80 | 31·15 | 0·65 | 0·68 | ca. 100 |

In einem evakuierbaren Gefäss, das sich im Thermostaten befand, wurde Ferrooxalat mit luftfreier und an Kohlensäure gesättigter Kaliumoxalatlösung zusammengebracht. Hierauf wurde das Gefäss mit einem Quecksilbermanometer verbunden, evakuiert und mit Kohlensäure gefüllt. Der Apparat enthielt keinerlei Kautschukverbindung. Es konnte nun bei dieser Anordnung auch im Falle konzentrierter Lösungen und im Verlaufe von Monaten eine Absorption der Kohlensäure mit Sicherheit nicht konstatiert werden. War das Gefäss mit 150 ccm 1-norm. Kaliumoxalatlösung gefüllt, so entspricht einer Oxydation von 1% des gelösten Ferrooxalatkomplexes, von dem die Lösung 0·26 Mol/Liter enthält, einer Absorption von 8·7 ccm $CO_2$ unter Normalbedingungen. Diese Menge hätte bei der gewählten Anordnung an der Druckabnahme leicht bemerkt werden müssen, statt dessen zeigten sich nur geringe Schwankungen. Demnach vermag Kohlensäure von gewöhnlichem Druck, wenn überhaupt, so doch nur Bruchteile eines Prozentes des Ferrooxalatkomplexes zu oxydieren.

Dass indessen eine kleine Einwirkung stattfindet, möchte ich aber doch annehmen, und zwar auf Grund von Versuchen unter höherem Druck, aus denen mir die Oxydation durch Kohlensäure zweifellos hervorzugehen scheint.

Zu diesen Versuchen diente ein Zylinder aus Bronze mit druckdicht aufzuschraubendem Deckel und Manometer. In den Zylinder wurde ein Glas eingesetzt, welches mit ausgekochter, heisser Kaliumoxalatlösung und Ferrooxalat gefüllt wurde. Durch eine geeignete Öffnung im Kopfe des Zylinders konnte das Innere mit der Kohlensäurebombe in Verbindung gesetzt werden. Bei der Füllung des Zylinders wurde so verfahren, dass zunächst durch Einleiten von Kohlensäure die Luft aus dem Zylinder verdrängt wurde. Hierauf wurde das Glas mit der Kaliumoxalatlösung eingesetzt, dann das Ferrooxalat zugemischt, der Deckel aufgeschraubt und die Verbindung mit der Kohlensäureflasche hergestellt. Um nun Luftreste zu entfernen, wurde der Verschlusskonus, der den Zylinder von der Kohlensäureflasche abschliesst, geöffnet, worauf die Kohlensäure durch das Schraubengewinde entweicht. Wird der Zylinder mehrmals hintereinander gefüllt und entspannt, so wird praktisch alle Luft aus dem Zylinder entfernt. Die benutzte Kohlensäure enthielt nach Analyse 0·3% Luft = 0·06% Sauerstoff. Da der Gasraum im Zylinder etwa 230 ccm ausmachte, und etwa 50 Atmosphären Druck erzeugt wurden, so entspricht dies 7 ccm Sauerstoff von gewöhnlichem Druck oder 12 ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat. Da in dem Zylinder sich

100 ccm Lösung befanden, von der je 2 ccm zur Titration verwendet wurden, so macht die durch den Sauerstoff höchstens verursachte Oxydation $^{12}/_{50} = 0{\cdot}24$ ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat aus. Dieser Oxydationsbetrag ist um das Drei- bis Vierfache geringer als derjenige, welcher sich durch Analyse in den Lösungen nach der Kohlensäurebehandlung fest stellen liess.

Die Oxalatlösungen verblieben acht Tage unter dem Kohlensäuredruck. Sie waren stets gesättigt an Kaliumoxalat und an Ferrooxalat halb- bis ganz gesättigt. Nach dem Öffnen des Zylinders wurde durch eine Pipette mit Wattebausch eine Portion der Lösung angesogen und sofort in eine Kegelflasche, durch die Kohlensäure geleitet wurde, auslaufen gelassen. Dieser Flasche wurden sodann die zu den einzelnen Titrationen zu verwendenden Proben von je 2 ccm entnommen. Dieses doppelte Pipettieren ist nötig, da die Lösung bei dem ersten Ansaugen sehr stark moussiert.

Um nun zu sehen, ob bei der Füllung des Zylinders und eventuell bei der Probenahme zur Analyse nach dem beschriebenen Verfahren Oxydation vermieden wird, wurde zunächst ein blinder Versuch gemacht, bei dem an Stelle der verdichteten Kohlensäure verdichteter Stickstoff verwendet wurde. Der letztere war nach Analyse sauerstoffrei.

Die Analyse ergab:

| Titration | Gesamttiter | Oxalattiter | Gesamteisentiter |
|---|---|---|---|
| 1 | 119·0 | 110·8 | 8·4 |
| 2 | 118·7 | 110·5 | 8·4 |
| 3 | 119·0 | 110·5 | 8·4 |
| Mittel | 118·9 | 110·6 | 8·4 |

Hieraus folgt der Ferrotiter $118{\cdot}9 - 110{\cdot}6 = 8{\cdot}3$ ccm,
und der Ferrititer $8{\cdot}4 - 8{\cdot}3 = 0{\cdot}1$ ccm.

Oder in $\% = 1{\cdot}2\%\ Fe'''$. Dieser Betrag liegt vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen, mit andern Worten, es wird Oxydation durch Luft während der nötigen Operationen völlig vermieden. Dagegen erhielt ich bei den Versuchen mit Kohlensäurepression die in der nachfolgenden Tabelle 11 zusammengestellten Oxydationswerte.

Die Fehlergrenze der Analyse ist bedeutend. Der Mittelwert 9·7 liegt zwischen den Grenzen 4·5% und 12·3%; der Mittelwert 8·5% zwischen 7 und 10·7%, während in dem dritten Versuch die Abweichungen der drei Analysen voneinander weniger als $^1/_2$% ausmachen. Immerhin liegen die gefundenen Werte entschieden ausserhalb der Unsicherheit der Titration, und sie liegen auch, wie schon bemerkt, weit oberhalb der durch den geringen Luftgehalt der Kohlensäure bedingten Oxydation.

Tabelle 11.

| Druck in Atm. | | 50 | | | 44 | | | 40 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Titration | | Gesamttiter | Oxalattiter | Gesamteisentiter | Gesamttiter | Oxalattiter | Gesamteitentiter | Gesamttiter | Oxalattiter | Gesamteisentiter |
| Analyse: | Nr. 1 | 108·7 | 102·9 | 6·5 | 129·1 | 119·2 | 10·64 | 136·1 | 124·1 | 12·88 |
| | Nr. 2 | 108·7 | 102·9 | 6·5 | 129·1 | 119·2 | 10·64 | 136·1 | 124·1 | 12·93 |
| | Nr. 3 | 108·6 | 102·5 | 6·5 | 129·1 | 119·5 | 10·64 | 136·1 | 124·15 | 12·88 |
| | Nr. 4 | — | — | — | 129·0 | 119·5 | — | — | — | — |
| Mittel | | 108·67 | 102·8 | 6·5 | 129·08 | 119·35 | 10·64 | 136·1 | 124·12 | 12·90 |
| Ferrotiter | | | 5·87 | | | 9·73 | | | 12·0 | |
| Ferrititer | | | 0·63 | | | 0·91 | | | 0·9 | |
| % $Fe^{\cdots}$ | | | 9·7 % | | | 8·5 % | | | 7 % | |

Ich glaube daher, die Versuche als Beweis für die Reduktion der Kohlensäure ansehen zu dürfen.

Nehmen wir rund 10 % Oxydation bei 50 Atmosphären Kohlensäuredruck in der an Kaliumoxalat gesättigten Lösung als richtigen Gleichgewichtswert an, so ergibt sich für den Vorgang:

$$Fe(C_2O_4)_2'' + {}^1/_2\, C_2O_4'' + CO_2 \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_3'''$$

die Gleichgewichtskonstante:

$$k = \frac{[Fe(C_2O_4)_3'''}{[Fe(C_2O_4)_2''] \cdot [C_2O_4'']^{1/2} \cdot p_{CO_2}} \cdot$$

$$= \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{50} \cdot \frac{1}{[C_2O_4'']^{1/2}} = \frac{1}{450} \cdot \frac{1}{[C_2O_4'']^{1/2}} \cdot$$

Danach wird die Gleichgewichtslage bei gewöhnlichem Druck und Sättigung an Kaliumoxalat erreicht, wenn etwa 0·2 % des Ferrokomplexes oxydiert ist, was jedoch unterhalb der Grenze sicherer Nachweisbarkeit liegt.

Die gesättigte Lösung von Kaliumoxalat ist 1·4 molar. Ihr Dissociationsgrad wird etwa 0·3 betragen, also die Oxalationkonzentration rund 0·4 Mol Liter. Demnach wird das Potential der Ferro-Ferrioxalatelektrode im Gleichgewicht mit $CO_2$ von Atmosphärendruck und bei Sättigung an Kaliumoxalat betragen:

$$\pi = 0{\cdot}02 + 0{\cdot}058 \log \frac{1}{450 \cdot 0{\cdot}4} = -0{\cdot}084 \text{ Volt.}$$

Für das elektrolytische Potential der Oxalsäure-Kohlensäureelektrode:

$$\pi = \varepsilon_{CO_2/C_2O_4''} - 0{\cdot}028 \log [C_2O_4'']$$

ergibt sich daraus (mit $C_2O_4'' = 1$ Mol Liter und $p_{CO_2} = 1$ Atmosphäre)

$$\varepsilon_{CO_2/C_2O_4''} = -0{\cdot}095 \text{ oder rund } = -0{\cdot}1 \text{ Volt.}$$

Braunschweig, Technische Hochschule.

# Bemerkungen zu den Abhandlungen von N. Titlestad und C. Schaper.

Von

**Emil Baur.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 10.)

### 1. Die Natur der photochemischen Potentialänderung.

Da die Höchstpotentiale im Licht in unmittelbarer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der An- und Abklingung stehen, so ergibt sich, dass wir diese als stationäre Zustände zu betrachten haben. Da ist nun der Nachweis so unerwartet wie aufklärend, dass der stationäre Zustand im Licht nicht durch Superposition der im Dunkeln zu messenden Abklingung auf den Potentialzuwachs im Licht zustande kommt. Die Abklingung erfolgt schneller, als der einfachen Superposition entspricht, und ausserdem ist sie nicht der ersten Potenz des Potentialunterschiedes Hell-Dunkel proportional. Dieser Umstand schliesst wohl aus, die Abklingung als Dämpfung einer (intramolekularen oder Elektronen-)Schwingung zu interpretieren, welche durch Lichtwirkung geschaffen wäre.

Wird die experimentell gegebene Gleichung der Anklingung:

$$+\frac{d\pi}{dt} = k\,(\pi_{\text{Max.}} - \pi) \tag{1}$$

mit den beiden weitern experimentellen Gesetzen:

$$\left(\frac{d\pi}{dt}\right)_{\pi = 0} = a\,.\,J. \tag{2}$$

($J$ = Lichtstärke, $a$ ein Faktor) und:

$$\pi_{\text{Max.}} = n \log J + m. \tag{3}$$

verknüpft, so findet man für den Koeffizienten $k$ die Bedingung:

$$k = \frac{a\,.\,J}{n \log J + m}.$$

Es liegt nahe, diesen Koeffizienten als Summe zweier Glieder: $k = \alpha + \beta$ anzunehmen, von denen nur der eine, $\alpha$, eine Funktion der Lichtstärke $J$ ist. Dann geht Gleichung (1) in die identische über:

$$+\frac{d\pi}{dt} = \alpha(\Pi - \pi) - \beta\pi. \tag{4}$$

In dieser Gleichung stellt das zweite Glied den Verlust des Lichtinhaltes während der Bestrahlung dar, und das erste Glied entspricht dem Verlauf der Anklingung, der zu beobachten wäre, wenn kein derartiger Verlust stattfände. $\Pi = \frac{\alpha+\beta}{\alpha}\,\pi_{\text{Max}}$ ist das Grenzpotential, zu dem man alsdann ansteigen würde. Ersichtlicherweise kann dieses nicht eine von der Lichtstärke unabhängige Konstante sein, wie Alex. Goldmann[1]) im Falle seiner „lichtelektrischen Farbstoffzellen" zu erweisen sich bemüht.

Der Koeffizient $\beta$ kommt jedenfalls auch in der Gleichung der Abklingung im Dunkeln vor. Denn es wird das natürlichste sein, anzunehmen, dass der Verlust des Lichtinhaltes, der während der Bestrahlung besteht, auch nach Schluss derselben fortdauert. Nur fängt jetzt noch eine zweite Ursache an zu wirken, die in ihrer Weise den Lichtinhalt dissipiert. Dieser zusätzliche Verlust im Dunkeln muss den Versuchen zufolge mindestens der zweiten Potenz des Potentials proportional sein. Also wird man als nächstliegende mögliche Form der Abklingung ansetzen dürfen:

$$-\frac{d\pi}{dt} = \beta\pi + \gamma\pi^2. \tag{5}$$

Leider hat sich Gleichung (5) nicht als brauchbar erwiesen. Wir haben vorläufig davon Abstand genommen, andere Differentialgleichungen zu probieren.

Um Analogien zu haben, wären etwa die Gleichung des geräuschlosen Türschliessers oder diejenigen Gleichungen heranzuziehen, die Tonhöhe und Tonstärke einer Dampfpfeife mit dem Druck im Kessel oder die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus weiten Röhren mit der Niveauhöhe in Verbindung setzen.

Was die Erklärung der beschleunigten Abklingung im Dunkeln betrifft, so möge an das Bild angeknüpft werden, das R. Luther[2]) für die photochemisch empfindlichen Stoffe in einem Vortrage auf der Versammlung der Bunsengesellschaft in Wien 1908 eingeführt hat. Die Vorstellung ist ganz ähnlich wie die gleichzeitig von mir[3]) gebrauchte eines Regenfängers. Luther vergleicht den lichtempfind-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **27**, 494 (1908).
[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 452 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 700 (1908).

lichen Stoff mit einem Druckkessel, in den durch Betrieb einer Pumpe Luft eingepresst wird. Der Kessel soll aber undicht sein, so dass sich bei konstanter Pumpenwirkung ein stationärer Druckzustand im Kessel entwickelt. Die Druckpumpe entspricht der Lichtwirkung, die Undichtheit dem Verlust des Lichtinhaltes während der Bestrahlung. Setzen wir nun die Pumpe ausser Betrieb, so wird der Druck im Kessel zu verschwinden trachten, nicht nur durch die Undichtheit, sondern auch dadurch, dass der Kolben der Pumpe zurückgeht. Dieses würde der beschleunigten Rückkehr zum Dunkelzustand entsprechen. Modellartig zeigen sich solche Verhältnisse z. B. an jenen Kinderpfeifen, die aus einem Mundstück in Verbindung mit einem Sack aus dünner Kautschukhaut bestehen. Bläst man in die Pfeife und hält dabei den Kautschuksack unter Wasser, so kann man bemerken, dass die Luft an einzelnen Stellen durch sehr feine Poren der Haut in kleinen Blasen entweicht. Wie man aber aufhört zu blasen, wirkt der Sack als Blasebalg auf die Pfeife, und es gesellt sich jetzt die Strömung der Luft aus der Pfeife zu ihrem langsamen Entweichen aus den feinen Poren. Die Nutzanwendung auf den Fall des Lichtinhaltes ist klar.

Wir fassen die photochemische Potentialverschiebung als eine Änderung des thermodynamischen Potentials der lichtempfindlichen Stoffe auf. Hierzu scheint es nun angebracht, noch die folgende Bemerkung zu machen, um einer gewissen andern Auffassung zu begegnen.

Es würde an unserer Auffassung nichts geändert, wenn sich nachweisen liesse, dass an unserer Urano-Uranylelektrode im Licht eine chemische Änderung, die als umkehrbare Gleichgewichtsverschiebung betrachtet werden müsste, eintrete. Es könnte z. B. in der Lösung im Licht fünf- oder drei- oder achtwertiges Uran entstehen, etwa nach den Gleichungen:

$$2U^{VI} \rightleftarrows U^{IV} + U^{VIII}$$
$$3U^{IV} \rightleftarrows 2U^{III} + U^{VI}$$
$$U^{IV} + U^{VI} \rightleftarrows 2U^{V}.$$

Die Zustände rechts wären alle unbeständiger, d. h. energiereicher, als diejenigen links. Damit sie auftreten, müssen die Stoffe links auf ein höheres thermodynamisches Potential gebracht werden, was eben durch die primäre Aufnahme des Lichtinhaltes im vier- und sechswertigen Uran geschieht. Im Gleichgewicht ist es dann natürlich einerlei, ob das elektrolytische Potential im Licht durch diese Oxydationsstufen oder durch die neu entstandenen hervorgebracht angesehen wird.

Es wäre nun als ein spezieller Fall einer derartigen photochemischen Gleichgewichtsverschiebung zu betrachten, wenn im Licht Ab-

spaltung eines positiven oder negativen Elektrons einträte, entsprechend etwa den stöchiometrischen Gleichungen:

$$U^{IV} \rightleftarrows U^{V} - 1F,$$

oder:

$$U^{IV} \rightleftarrows U^{III} + 1F.$$

Physiker können sich nicht enthalten, bei photochemischen Potentialverschiebungen an dergleichen zu denken.

Es ist aber wohl zu bemerken, dass das so entstandene Elektron nicht imstande wäre, eine Elektrode zu laden. Dies ist so wenig möglich, als in einer Chlorkaliumlösung das Kalium- oder Chlorion eine Elektrode zu laden vermag. Denn wir haben hier keine freie Elektrizität, keine Trennung elektrischer Ladungen. Vielmehr haben wir, wenn man schon Anlass nehmen soll, die Ionen in Elektrolyten diskret zu lokalisieren, eine regelmässige, nach den Oktaederecken ausgerichtete, Wechsellagerung der positiven und negativen Ionen. Deswegen sind die elektrochemischen Potentiale im Licht durchaus verschieden von freien lichtelektrischen Ladungen, zu deren Erzeugung Arbeit zur Trennung der ungleichnamigen Elektrizitäten verbraucht wird. Dagegen handelt es sich bei den elektrochemischen Potentialen, welche ein Mass für die Fugazität der bei Stromschluss verschwindenden Stoffe sind, im Lichte so gut wie im Dunkeln nur um eine virtuelle, chemische Arbeit, die durch Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht kompensiert wird.

Daher halte ich dafür, dass es nicht korrekt ist, die Photo-Voltaketten als „lichtelektrische" zu bezeichnen, und erachte die Bemühungen von Alex. Goldmann[1]), die photochemischen Potentialverschiebungen als Spezialfälle lichtelektrischer Wirkungen hinzustellen, für unangemessen, um deren Natur zu erklären[2]). Sehr wohl ist es möglich, dass der Lichtinhalt des Moleküles gerade in einer Verlagerung und allenfalls Abspaltung eines seiner Elektronen besteht. Nur ist die Verschiebung des elektrochemischen Potentiales nicht als Elektrisierung des als Elektrode dienenden Metalles durch wandernde Elektronen aufzufassen, sondern sie rührt her von der potentiellen Energie, die in dem Molekül einschliesslich seines verlagerten Elektrons enthalten ist.

Es ist durchaus wahrscheinlich, dass man sich den Lichtinhalt so

---

[1]) Loc. cit., S. 494 ff.

[2]) Auch H. Scholl (Ann. d. Physik [4] **16**, 193, 417 [1905]) hält den Becquerelschen Effekt im Grunde genommen für einen Hallwachsschen Effekt. — Zu den verschiedenen Ansichten vgl. die übersichtliche Zusammenfassung bei Chr. Ries Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen, Kap. 3: der Becquerelsche Effekt. Leipzig 1909. S. 170—207.

vorstellen darf. Nur kann man dies nicht aus der photochemischen Potentialverschiebung erfahren. Wohl aber deutet darauf der Zusammenhang, der zwischen dieser Erscheinung und der Leitfähigkeitsänderung im Licht besteht, wie er z. B. bei Selen und Jodsilber erwiesen ist. Hinzu kommen Analogien zwischen der Phosphoreszenz und der Abklingung des Becquerelschen Effektes[1]). Wie Lenard und Klatt[2]) entdeckten, wird die Phosphoreszenz der Leuchtsteine vielfach durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Farbe, namentlich mit Rot, rasch zum Verlöschen gebracht. Ähnlich findet z. B. H. Scholl[3]), dass die Abklingung des Becquerelschen Effektes am Jodsilber im grünen und roten Licht schneller geht als im Dunkel. Nun besteht an leuchtenden Phosphoren der lichtelektrische Effekt. Lenard und Saeland[4]) konnten ihn vor kurzem eingehend untersuchen. Die Autoren fassen danach die Erregung zur Phosphoreszenz als Dissociation der Leuchtstoffe in Elektron und geladenen Rest auf und nehmen an, dass „in jenem Festgehaltensein der aus den Metallatomen entwichenen Quanten fern von ihren Atomen, nach welchen sie hingezogen werden, was potentieller Energie entspricht, die Aufspeicherung der Erregung in Phosphor bestünde". „Wird die Polarisation rückgängig, was normalerweise unter Emission der betreffenden Phosphoreszenzbanden geschieht, so ist die Aufspeicherung verausgabt."

Könnte man das chemische Potential des leuchtenden und entleuchteten Phosphors messen, so würde man den entsprechenden Unterschied finden, wie er in der Photo-Voltakette zur Messung kommt. Dieser Unterschied ist aber etwas anderes, als die nebenher an den belichteten Phosphoren auftretende Elektrisierung.

Es steht nichts im Wege, den Mechanismus der Lichtspeicherung bei den Phosphoren nach Lenard und Saeland auch auf den Lichtinhalt der in Photo-Voltaketten wirksamen Stoffe zu übertragen.

### 2. Photochemische Gesetze.

Dass das stationäre Potential im Licht dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist und nicht etwa dieser selbst, zeigt, dass man bei chemischen Gleichgewichtsänderungen im Licht keineswegs zu erwarten hat, dass diese der Lichtstärke proportional sind. Vielmehr werden sie (unter sonst gleichen Umständen) dem Logarithmus derselben propor-

[1]) So bezeichnet Chr. Ries (loc. cit.) die photochemische Potentialverschiebung.
[2]) Ann. d. Physik [4] 15, 225, 425, 633 (1904).
[3]) Loc. cit.
[4]) Ann. d. Physik (4) 28, 476—502 (1909).

tional sein. Diese Konsequenz steht in einem gewissen Gegensatz zu dem empirischen Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht, wonach diese der Lichtstärke proportional ist.

Zur Erklärung dient aber das folgende: Haben wir im Licht so langsame chemische Reaktion, dass die Geschwindigkeit der Lichtsaugung gross dagegen ist, so wird der Stoff mit seinem vollen Lichtinhalte in Reaktion treten. Dann ist allerdings zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht dem Logarithmus der Lichtstärke (unter sonst gleichen Umständen) proportional sei. Wenn aber die Reaktionsgeschwindigkeit gross ist gegen die Geschwindigkeit der Lichtsaugung, dann wird der Stoff mit einem nur eben beginnenden Lichtinhalt in Reaktion treten. Dann wird also die Anfangsgeschwindigkeit des Potentialanstieges im Licht für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend sein. Diese Anfangsgeschwindigkeit ist aber proportional der Lichtstärke. Dies also erkennen wir als Bedingung für das gewöhnlich auftretende Gesetz der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Offenbar vermögen die lichtempfindlichen Stoffe im Licht äusserst rasch zu reagieren. Sie verschwinden bei Gegenwart geeigneter Reaktionsteilnehmer im selben Mass, in welchem sie anfangen, ihren Lichtinhalt einzusaugen. Diese Reaktionsgelenkigkeit im Licht ist es auch, welche in der Geschwindigkeit, mit der die Elektrode das Lichtpotential annimmt, zum Ausdruck kommt. Nichts ist bei dem experimentellen Studium der Photo-Voltaketten so erstaunlich, als die Geschwindigkeit, mit der die Elektrode innerhalb von Sekunden den Änderungen des Potentials im Licht nachfolgt. Nun bemerkt man ja allgemein, dass chemisch schnell reagierende Systeme auch gute und rasche Potentialeinstellung an unangreifbaren Elektroden liefern und umgekehrt. Deren Verhalten in belichteten Lösungen lichtempfindlicher Stoffe weist also schon auf äusserst leichte Reaktionsfähigkeit im Lichte hin.

Oxydations-Reduktionsvorgänge bestehen in Aufnahme oder Abgabe von Valenzladungen. Sehen wir, dass Licht imstande ist, die passiven Widerstände, die bei Wertigkeitsänderungen sonst vorkommen, zu verringern, und bestehen Gründe, unter den Valenzen Elektronen zu verstehen, dann dürfen wir allerdings in der photochemisch gebundenen Lichtenergie, der „Resonanzenergie“ oder dem Lichtinhalt eine Auflockerung des Elektronenverbandes verstehen, und diese hätte reaktionskinetisch die Bedeutung beseitigter Trägheit beim Übergang in höhere oder niedere Wertigkeitsstufen.

Diskutieren wir weiter den Fall, dass der lichtempfindliche Stoff

durch irgend eine chemische Umsetzung im Licht rasch entfernt wird im Vergleich zu seiner Anklingungsgeschwindigkeit. Die photochemisch gebundene Lichtenergie strömt dann in dem Masse, in dem sie aufgenommen wird, in die Wärmetönung der Reaktion hinein, die den lichtempfindlichen Stoff verzehrt. Wie R. Luther[1]) bereits ausgeführt hat, wirkt der photochemische Umsatz dann so, wie ein verhältnismässig grosses Leck in einem Druckkessel, in den Luft eingepumpt wird. Mit andern Worten: der Reaktionsteilnehmer, der den lichtempfindlichen Stoff verbraucht, wirkt wie ein Depolarisator. Insofern bietet sich, wie verschiedentlich betont wurde[2]), die Elektrolyse bei Gegenwart eines Depolarisators als passender Vergleich für photochemische Reaktionen dar. Eine solche Depolarisation tritt auch ein, wenn wir die Photo-Voltakette schliessen und Strom liefern lassen. Daher fand Meyer-Wildermann[3]) die Stromstärke zwischen einer belichteten und nichtbelichteten Elektrode der Lichtstärke proportional.

Formal kann man immer die Lichtsaugung als allotrope Umwandlung auffassen. Die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung, z. B. $U_D^{VI} \rightarrow U_L^{VI}$, wäre dann proportional der Lichtintensität zu setzen. Der chemische Vorgang, z. B. $U_L^{VI} + RH_2 \rightarrow U^{IV} + 2H^{\cdot} + R$ (unter $R$ ist ein passendes Radikal zu verstehen, z. B. $CO_2$) wäre als schnelle Folgereaktion anzusehen, und es käme zu einem stationären Zustand, wenn die Bildung von $U_L^{VI}$ nach $+\frac{dU_L}{dt} = a \,.\, J \,.\, U_D$ und sein Verschwinden $-\frac{dU_L}{dt} = k \,.\, U_L$ (nehmen wir den Reaktionsteilnehmer $RH_2$ als im Überschuss vorhanden an und ziehen ihn in die Konstante) einander gleich geworden sind. Dann wird in einer sehr dünnen Schicht, in der die Lichtstärke $J$ nur um sehr wenig abnimmt, nach einer kurzen Induktionsperiode $U_L$ und damit die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes $U_D$.

Haben wir aber eine Schichtdicke, welche grösser ist als diejenige, in der das wirksame Licht bis zur Intensität Null, bzw. bis zum Schwellenwert, absinkt, so ist zu erwarten, dass die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf den lichtempfindlichen Stoff von niedrigerer, im Grenzfalle von der nullten Ordnung ist, indem bei abnehmender

[1]) Loc. cit.

[2]) Bancroft, Journ. Phys. Chem. **12**, 209, 318; Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 454 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 209 (1905); **59**, 553, 703 (1906); **60**, 70 (1907).

Konzentration die Tiefe der Lichtwirkung zunimmt, so dass die absolute Menge des durchleuchteten Stoffes gleich bleibt. Diese Folgerung ist auch schon mehrfach diskutiert worden[1]).

Immer, wenn wir rasche Folgereaktion haben, und daher das Lichtpotential niedrig bleibt, wird der durch Reaktion verschwindende Stoff die Bunsensche photochemische Extinktion zeigen. Wie R. Luther[2]) durch einen Fundamentalversuch dartun konnte, nimmt ein lichtempfindlicher Stoff im Anfang der Belichtung Energie auf, die nach Schluss der Belichtung als Wärme — eventuell als Phosphoreszenz — wieder erscheint. Sehr wahrscheinlich ist dieses Anfangsstadium auch mit einer Vergrösserung des Extinktionskoeffizienten gegen den Dauerzustand verbunden. Haben wir rasche photochemische Folgereaktion, so wird diese Vergrösserung des Extinktionskoeffizienten während der ganzen Dauer derselben aufrecht erhalten werden.

### 3. Der photochemische Temperaturkoeffizient.

Ein sehr lehrreiches Ergebnis der Messungen Titlestads ist die Enthüllung des Umstandes, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Anklingung von der Temperatur unabhängig ist. Seit Temperaturkoeffizienten chemischer Umsetzungen gemessen wurden, ist der kleine Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen aufgefallen. Zu seiner Erklärung sind gelegentlich höchst verwickelte Spekulationen angestellt worden[3]). Jetzt erklärt sich die Sache einfach dahin, dass die gemessene Geschwindigkeit diejenige der Lichtsaugung ist, und dass diese von der Temperatur nicht oder wenig beeinflusst wird.

Merkwürdig und im selben Sinne zu verstehen ist auch die Analogie zwischen der Abklingung der Lichtpotentiale und der Phosphoreszenz der Leuchtsteine, auf die Herr Titlestad selbst schon hingewiesen hat. Lenard und Klatt[4]) haben gefunden, dass Belichtung eines Leuchtsteines bei tiefer Temperatur geringe Phosphoreszenz weckt, wogegen die Lichtspeicherung dann gerade besonders gross ausfällt. Der Lichtinhalt kann dann bei nachträglicher Erhitzung mit Plötzlichkeit ausgetrieben werden. Offenbar entspricht also die Stärke der Phosphoreszenz ganz der Geschwindigkeit der Abklingung. Beide wachsen stark mit der Temperatur, während die Geschwindigkeit der Anklingung oder Lichtsaugung davon unberührt bleibt.

---

[1]) Vgl. Luther-Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 396 (1905) und die dort angegebene Literatur.

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 472 (1908).

[3]) Trautz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 169 (1908).

[4]) Ann. d. Physik [4] **15**, 225, 425, 633 (1904).

### 4. Der Schwellenwert.

Innerhalb recht weiter Grenzen haben wir die Höchstpotentiale dem Logarithmus der Lichtstärke proportional gefunden. Extrapolation nach unten lässt einen Schwellenwert definieren, unterhalb dessen das Licht nicht mehr wirkt. Titlestad hat denselben in einem Falle beispielsweise ausgerechnet und bei $12\,M.H.K$ liegend gefunden. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Schwellenwerte durch diese Rechnung zu hoch gefunden wurden, mit andern Worten, das logarithmische Gesetz wird bei kleinen Lichtstärken wahrscheinlich nicht mehr gelten. Der Grund ist folgender:

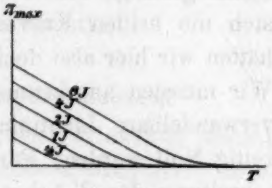


Fig. 1.

Tragen wir die Höchstpotentiale $\pi_{\text{Max.}}$ gegen die Temperatur $T$ (Fig. 1) auf und verbinden diejenigen Werte, welche gleicher Lichtstärke angehören, so erhalten wir Kurven — „Isoluxen" könnte man sie nennen —, die sich mit steigender Temperatur der Abszisse nähern. Betrachten wir solche Kurven, welche je einer Verdopplung der Lichtstärke entsprechen, so verlaufen dieselben in gleichen Abständen voneinander. Nehmen wir den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi_{\text{Max.}}}{dT}$ linear, so sind die Kurven gerade, die bei gewissen Temperaturen — ich nannte sie „photochemische Umwandlungspunkte" — die Abszisse schneiden.

Nun ergibt die Gleichung von Helmholtz für den vorgegebenen photochemischen Umwandlungspunkt $T_0$:

$$\frac{d\pi_{\text{Max.}}}{dT} = \frac{q_J}{T_0}.$$

$q_J$ ist der Lichtinhalt, der zum Höchstpotential bei der Lichtstärke $J$ und der Temperatur $T_0$ gehört. Hat es aber einen Sinn, dem Lichtinhalt einen positiven Wert zuzuschreiben, wenn das Höchstpotential Null geworden ist? Müssen nicht beide gleichzeitig der Null zustreben? Die Umkehr des Potentials bei Überschreitung von $T_0$ fällt dann als unmöglich weg. Die auf S. 704 in meiner frühern Abhandlung[1]) erörterte Möglichkeit der Umkehr möchte ich daher lieber fallen lassen. Die Kurven gleicher Lichtstärke dürften gegen die Abszisse so verlaufen, wie die Skizze, Fig. 1, andeutet.

Nun aber überraschen uns Coehn und Becker[2]) mit der Mitteilung, dass das Schwefeltrioxydgleichgewicht im Lichte der Quarz-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 704 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1910).

quecksilberlampe (bestimmter Helligkeit) von der Temperatur hinauf bis 800° völlig unabhängig ist (also der Umsatz in diesem Licht gerade mit der Wärmetönung Null verläuft). Nach den Angaben der Autoren hat die Gleichgewichtskonstante $K_L$ im Lichte den Wert:

$$\frac{C_{O_2} \cdot C^2_{SO_2}}{C^2_{SO_3}} = 3{\cdot}1 \,.\, 10^{-3}$$

($C$ = Mole/Liter). Nach Bodensteins[1]) Formel hat die Konstante des Dunkelgleichgewichtes $K_D$ diesen selben Wert bei 720°. Dort würden sich die beiden Kurven für $K_L$ und $K_D$ durchschneiden, und dann hätten wir hier also doch eine photochemische Umwandlungstemperatur. Wir müssten anerkennen, dass es Fälle geben kann, in denen der frei verwandelbare Lichtinhalt und der gesamte Lichtinhalt nicht gleichzeitig Null werden. Für die Isoluxen wäre dann allerdings nach Überschreitung der $T$-Achse ein merkwürdiger Verlauf zu prognostizieren, worauf wir indessen jetzt nicht eingehen wollen.

Die Reihe der Temperaturen, wo $\pi_{\text{Max.}}$ merklich Null wird, stellt in der einfachern Auffassung der Fig. 1 einfach die Reihe der Schwellenwerte für steigende Temperatur dar. Für kleine $\pi_{\text{Max.}}$ werden dann Abweichungen vom logarithmischen Helligkeitsgesetz auftreten, wie eingangs als wahrscheinlich bezeichnet.

Die ganze Betrachtung ist geeignet, vor Augen zu führen, dass das Gebiet photochemischer Potentialverschiebungen und damit auch das der entsprechenden Gleichgewichtsverschiebungen bei tiefen Temperaturen zu suchen ist. Schon mehrfach ist bei photochemischen Untersuchungen eine Verringerung des Masses der Lichtwirkung bei steigender Temperatur gefunden worden[2]). Auch das schon angezogene Verhalten der phosphoreszierenden Stoffe lehrt ein gleiches. Wir sehen jetzt den Grund ein: er liegt in der Abnahme des Lichtinhaltes. Es ist sehr möglich, dass Stoffe, wie Ferrichlorid, Cerisulfat usw., die bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht kein merkliches Lichtpotential entwickeln, dies tun, wenn sie bei $-100$ oder $-200°$ untersucht werden.

Sollen wir nun annehmen, dass ein Stoff in dem Temperatur- und Helligkeitsgebiet, wo er keinen merklichen Lichtinhalt mehr aufnimmt, sich ganz wie ein lichtunempfindlicher verhält oder nicht? Darauf gibt das Verhalten von Stoffen, wie gerade die genannten: Ferrichlorid und Cerisulfat, bereits die Antwort. Dieselben reagieren im Licht mit

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 373 (1905).

[2]) Vgl. Luther und Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 513 (1908).

vielen reduzierenden Substanzen ungeheuer viel schneller, wie im Dunkeln; reaktionskinetisch betrachtet, sind sie also immer noch lichtempfindlich. Dies denke ich mir so: die eigenartige photochemische Lichtabsorption besteht immer noch, bloss ist die Dämpfung unter den obwaltenden Umständen zufällig so bedeutend, dass es zu keinem merklichen Potentialhub kommt — oder in mathematischer Form: die Isoluxen berühren die Abszisse asymptotisch. Im rigorosen Sinn gibt es keine Schwellenwerte, sondern nur im praktischen.

Das Gebiet der am Potentialhub nicht mehr merklichen Lichtspeicherung ist das der echten photochemischen Katalyse[1]).

### 5. Die photochemische Gleichgewichtsverschiebung.

Vielleicht das interessante Ergebnis der Arbeit Titlestads besteht darin, dass für die Lichtsaugung eine Konzentrationsabhängigkeit nachgewiesen wird. Diese ist durchaus auffallend.

Um sie an Bekanntes anzuschliessen, können wir nur auf die Absorption und Emission des Lichtes hinweisen. Dort sehen wir auch, dass ein Einfluss der Konzentration besteht, allerdings ist er meist nicht sehr auffällig. In Abweichungen von dem Gesetze von Beer macht er sich bemerklich (natürlich sind die Fälle hier auszuschliessen, wo mit der Verdünnung chemische Änderung im Dissociationszustand usw. verknüpft sind). Bei Gasen kann der Einfluss aber sehr gross sein. Wasserstoff von einigen Millimetern Druck sendet seine bekannten scharfen Emissionslinien aus; komprimieren wir ihn bis zu Atmosphärendruck, so verbreitern sich die Linien und gehen schliesslich in kontinuierliche Emission über. Ähnlich macht es bei Kohlensäure einen sehr grossen Unterschied, ob wir seine Absorption in zehn Meter dicker Schicht bei Atmosphärendruck oder in ein Meter dicker Schicht bei zehn Atmosphären untersuchen usw.

Ganz entsprechend dieser Änderung des Absorptionsverhältnisses mit der Verdichtung lernen wir nun hier durch die Messung photochemischer Potentiale eine Abhängigkeit des Lichtinhaltes von der Konzentration kennen.

Dieser Umstand zieht eine sehr bemerkenswerte Folgerung nach sich. Soweit nämlich solche Konzentrationseinflüsse vorhanden sind, schliessen sie aus, dass für photochemische Gleichgewichtsverschiebungen das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz bestehen kann.

---

[1]) Über Katalyse an „Reaktionskernen", diskrete durch Belichtung entstehende Teilchen, vgl. Weigert, Ann. d. Physik [4] **24**, 243 (1907).

Bringen wir z. B. im Dunkeln Uranylion mit Jodion zusammen, so wird sich das Gleichgewicht einstellen:

$$U^{VI} + 2J' \rightleftarrows U^{IV} + J_2.$$

Belichten wir die Lösung, so muss eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten (nach links, weil das Urano-Uranylpotential reduzierender wird). Wird dies nun bei einer Reihe verschiedener Konzentrationen unter gleichbleibender Belichtung ausgeführt, so ist, unsern elektrometrischen Messungen zufolge, nicht zu erwarten, dass die auf gewöhnliche Weise gebildete Massenwirkungskonstante für das Gleichgewicht im Licht als Konstante herauskommt. Wir haben eben in der Fundamentalgleichung $\mu = \mu_0 + RT \ln C$ die chemischen Potentiale $\mu_0$ lichtempfindlicher Stoffe im allgemeinen zu behandeln als Funktion sowohl der Lichtstärke, als auch der Konzentration $\mu_0 = f(J, C)$.

Es entfallen damit die generellen Ableitungen, die z. B. von Meyer-Wildermann[1]) für die Beschaffenheit photochemischer Gleichgewichte versucht worden sind.

### 6. Über die „Positivierung".

Die Natur der so bezeichneten Eigentümlichkeit der Uransulfatzellen ist noch dunkel. Um jedoch eine vorläufige Vorstellung zu entwickeln, sei folgende Betrachtung angestellt:

Da wir sowohl dem Uranylsalz wie dem Uranosalz Lichtempfindlichkeit zuschreiben müssen, so haben wir die stationären Lichtpotentiale durch die Summation zweier Wirkungen entstanden zu denken. Der Lichtinhalt des Uranylions müsste nun für sich allein das Potential im Licht positiver machen. Das Gegenteil kann nur daher rühren, dass der Lichtinhalt des Uranoions den Effekt überkompensiert.

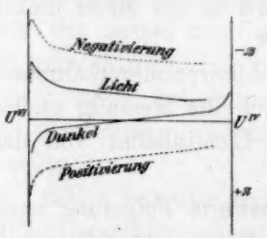


Fig. 2.

In der schematischen Fig. 2 stellen die ausgezogenen Kurven die Dunkel- und Lichtpotentiale der Urano-Uranylsulfatlösungen dar. Die gestrichelten Kurven darüber und darunter bedeuten, nach der Phantasie gezogen, die Lichtpotentiale im Falle, dass nur das Uranylsalz oder nur das Uranosalz lichtempfindlich wäre. Die tatsächlich vorgefundene Lichtpotentialkurve ergibt sich aus der Superposition beider Wirkungen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 257 (1903).

Nun ist die Lichtsaugung des einen Stoffes in seiner Geschwindigkeit natürlich von der des andern unabhängig anzusehen. Es ist denkbar, dass unter Verhältnissen, die wir augenblicklich nicht genau bezeichnen können, der eine Vorgang, z. B. die Positivierung, im Anfang der Belichtung der Negativierung vorauseilt. Auf diese Weise könnte die manchmal beobachtete Umkehr in den Potential-Zeitkurven im Licht zustande kommen. Ebenso kann nach Schluss der Belichtung die Abklingung für das Uranylsalz langsamer gehen als für das Uranosalz, dann kommen wir zu der Positivierung im Dunkeln, die natürlich vorübergehend sein muss.

Wenn wir für das Uranylsalz eine Konzentrationsabhängigkeit der Abklingungsgeschwindigkeit annehmen von der Art, wie sie für das Uranosalz aus den Messungen hervorgeht, so wäre die Positivierung im Dunkeln gerade bei den uranoreichen Lösungen zu erwarten, wie es wirklich beobachtet wurde.

Dass diese Dunkelpositivierung an der Elektrode so hartnäckig festhaftet und so schwierig wieder zu beseitigen ist, entspricht vielfältiger Erfahrung bei positiver Polarisierung an Platinelektroden, dürfte also weiter nichts Auffallendes haben.

Nach dieser Auffassung kann ein negatives Potential (gegen den Ruhezustand) in reiner Uranylsalzlösung gar nicht eintreten. Diese sollte vielmehr im Licht zunächst positiv werden — wie man es in der Tat vorübergehend manchmal bemerkt —, bis schliesslich Reduktion eintritt: $UO_2^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O + {}^1/_2O_2$.

Der entwickelte Sauerstoff wird wegdiffundieren. Sobald nun die geringsten Mengen Uranoion — sagen wir z. B. ${}^1/_{100}\,{}^0/_0$ — durch diesen Umsatz aufgetreten sind, ändert sich das Verhalten der Lösung. Das Uranion wird jetzt durch seine eigene Lichtsaugung das Potential nach der negativen Seite hindrängen und damit eine Umkehrung des zeitlichen Potentialganges im Licht hervorrufen. Haben wir nun schwaches Licht, so wird die Kompensation längere Zeit beanspruchen, wodurch man die eigenartige Form der Potential-Zeitkurve (Fig. 9b der Abhandlung Titlestads), auf die oben schon hingewiesen wurde — sie ist durch einen Wendepunkt ausgezeichnet —, erklärlich würde.

Dass sich dies alles so verhält, wäre leicht zu ermitteln, wenn nicht zufällig der photochemisch hauptsächlich wirksame Spektralbereich beim Uranylsulfat und Uranosulfat der gleiche wäre. Immerhin wird man die Aufklärung des Wesens der „Positivierung“ durch weitergehendes Studium der Photo-Voltaketten Titlestads mit spektral zerlegtem Licht erwarten dürfen.

### 7. Über die Reduktion der Kohlensäure.

Nach Schapers Versuchen muss an Stelle des von mir vorläufig angegebenen Potentiales der Reduktion der Kohlensäure zu Oxalation von etwa 0·0 bis 0·1 Volt jetzt der Wert — 0·1 Volt treten. Es mag dazu bemerkt sein, dass dieser Wert auch der a priori wahrscheinliche ist. Da Oxalsäure freiwillig in Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt, und da letztere höchstwahrscheinlich bei gewöhnlicher Temperatur merklich in Kohlenoxyd und Wasser dissociiert ist[1]), so muss das Oxalsäure-Kohlensäurepotential nahe mit dem Kohlenoxyd-Kohlensäurepotential zusammenfallen. Das Potential des Kohlenoxydes gegen sauren Elektrolyten liegt aber bei — 0·1 Volt (für $p_{CO} = p_{CO_2}$ und $c_{H^\cdot} = 1$ Mol/Liter), wie aus dem Wassergasgleichgewicht[2]), der Kohlensäuredissociation[3]) und der Kohlenoxyd-Sauerstoffkette[4]) übereinstimmend hervorgeht. Wenn wir also für das Oxalsäurepotential — 0·1 Volt finden, so ist das ein wahrscheinlicher Wert.

In nächster Nachbarschaft liegen dann auch das Ameisensäure- und das Formaldehydpotential. Ich muss in diesem Zusammenhange auf eine Bemerkung zurückkommen, die sich auf S. 708 in meiner Abhandlung über ein Assimilationsmodell[5]) findet, aber dort nicht zutreffend begründet wurde. Es wurde ausgeführt, dass es für die Pflanze eine Erleichterung bedeute, Kohlensäure primär zu Oxalsäure zu reduzieren, statt gleich zu Ameisensäure oder Formaldehyd. Dies ist wohl richtig, jedoch kommt der Vorteil nur in neutraler Lösung zur Geltung und entsteht allein dadurch, dass das Oxalation-Kohlensäurepotential nicht säureempfindlich ist, während das Formaldehyd-, ebenso wie das Ameisensäure- und das Kohlenoxydpotential dies wohl sind. Der Grund ist sofort ersichtlich: beim Übergang der Kohlensäure in Oxalation werden Wasserstoff- oder Hydroxylion weder gebildet, noch verzehrt, wohl aber bei den andern Reduktionen[6]). Daher liegen die Potentiale nur in saurer Lösung dicht beieinander, in neutraler Lösung

[1]) Weigert, Artikel Kohlenstoff in Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, Bd. III, Abt. 2, S. 129. Leipzig 1909.

[2]) Haber. Thermodynam. techn. Gasreaktionen. München 1905. S. 292.

[3]) Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 548 (1906).

[4]) Haber und Moser, Z. f. Elektroch. **11**, 593 (1906).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908).

[6]) Die Vorgänge sind:

$$C_2O_4'' + 2F = CO_2$$
$$CO + 2OH' + 2F = CO_2 + H_2O$$
$$H_2CO_2 + 2OH' + 2F = CO_2 + 2H_2O$$
$$H_2CO + 4OH' + 4F = CO_2 + 3H_2O.$$

dagegen rückt das Formaldehydpotential usw. um 0·4 Volt nach der negativen Seite vom Oxalatpotential ab. Ist also neutrales Medium gegeben, so kann man die Reduktion der Kohlensäure unter Entwicklung von Sauerstoff in der Tat mit dem geringsten Energieaufwand dann bewirken, wenn unter den verschiedenen möglichen Produkten zunächst Oxalat entsteht. Erst nachdem das Medium sauer geworden ist, werden auch Ameisensäure, Formaldehyd usw. bei annähernd dem gleichen Energieaufwand zugänglich.

Zum Schluss habe ich noch ein literarisches Versehen zu berichtigen, das in der irrigen Voraussetzung besteht, Herr Euler habe die Meinung geteilt, das aus Uranylacetat im Sonnenlicht sich entwickelnde Gas sei Sauerstoff. Es sei festgestellt, dass der Text der angezogenen Stelle[1]) die Frage vollkommen offen lässt. Übrigens bedarf die Natur der Zersetzung des Uranylacetates noch näherer Untersuchung, da H. Fay[2]) nicht Wasserstoff, sondern Methan unter den Zersetzungsprodukten fand.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3411 (1904).
[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 269 (1896).

Braunschweig, Technische Hochschule.

# Über absolute Schwefelsäure als Lösungsmittel.

Von

**Friedrich Bergius.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 10.

Über die Lösungen mit absoluter Schwefelsäure als Lösungsmittel sind in den letzten Jahren verschiedene umfangreiche Experimentaluntersuchungen publiziert worden. Nachdem Walden[1]) die Leitfähigkeit einiger binärer anorganischer Salze gemessen hatte, bestimmte Hantzsch[2]) in mehrern ausführlichen Arbeiten nach der Gefriermethode die Molekulargewichte vieler organischer und anorganischer Verbindungen und schloss aus dem gleichen Dissociationsgrad heterogener Substanzen, dass die meisten der untersuchten Stoffe, Salze, Basen und schwache Säuren sich als Sulfate auflösen. Einige Leitfähigkeitsmessungen, auf die ich später zurückkomme, stützten diese Ergebnisse. Seine Folgerungen nicht nur, sondern auch seine Experimente werden in mehrern Arbeiten von Oddo und Scandola[3]) angegriffen, doch sind die Argumente gegen Hantzschs Versuche nicht stichhaltig genug, um seine ausführlichen Untersuchungen zu widerlegen.

Hantzsch sowohl wie Oddo haben aus ihren Versuchszahlen geschlossen, dass in der grossen Mehrzahl der Fälle der Dissociationsgrad der in Schwefelsäure gelösten Stoffe von der Verdünnung unabhängig ist. Die Molekulargewichte veränderten sich anscheinend nicht mit veränderten Konzentrationen; vielmehr trat der Ausnahmefall auf, den Arndt[4]) durch Leitfähigkeitsmessungen am Natriummetaphosphat in geschmolzenem Borsäureanhydrid festgestellt hatte. Um diese auffallende Erscheinung aufzuklären, unternahm ich schon vor längerer Zeit, einer Anregung von Prof. Hantzsch folgend, eine möglichst genaue

[1]) Zeitschr. f. auorg. Chemie **29**, 371 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1907); **62**, 626 (1908); **68**, 204 (1909); Gazz. Chim. Ital. [2] **39**, 1.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 243 (1908); **66**, 138 (1909).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2937 (1907).

Untersuchung über den Verlauf der Dissociationen verschiedener, in absoluter Schwefelsäure gelösten Stoffe. Hierfür war es nötig, ein möglichst grosses Konzentrationsgebiet zu prüfen. Die Gefriermethode reichte zur Molekulargewichtsbestimmung deshalb nicht aus, weil in stark verdünnten Lösungen die Depressionen zu klein werden, als dass sie einigermassen zuverlässige Werte liefern könnten. Ich ging daher zur Leitfähigkeitsmessung über und versuchte zuerst, nach der von Hantzsch benutzten Methode weiter zu arbeiten; sie war aber für die exakte Messung stark verdünnter Lösungen und für eine genaue Feststellung des Verlaufes der Leitfähigkeit nicht ausreichend, wie die ersten Versuche ergaben[1]). Deshalb wurde eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, Messungen unter Ausschluss jeder Spur von Luftfeuchtigkeit auszuführen; jedoch war die hierfür nötige Apparatur sehr kompliziert, und der Apparat so zerbrechlich, dass nur eine geringe Zahl von Stoffen untersucht werden konnte, und zwar als die wichtigsten Alkalisulfate und verschiedene Säuren. Nur bei einem Stoff, dem Kaliumsulfat, wurde ein Leitfähigkeitsverlauf gefunden, der auf einen im untersuchten Konzentrationsbereich konstanten Dissociationsgrad schliessen lässt. Die Molekularleitfähigkeiten der übrigen Stoffe nehmen mit steigender Konzentration bisweilen ab, wie es in wässerigen Lösungen die Regel ist, aber in den meisten Fällen haben sie einen entgegengesetzten Verlauf.

Die konstante Leitfähigkeit der Kaliumsulfatlösungen veranlasste mich, zu untersuchen, ob eine sehr konzentrierte Lösung dieses Stoffes den Strom noch nach demselben Gesetz leitet. Bei diesem Versuch trat eine Erscheinung auf, die eine weitere Untersuchung notwendig machte; es bildete sich nämlich ein stark schwefelsäurehaltiges Polysulfat des Kaliums. Ähnliche Verbindungen wurden dann auch bei andern Alkali- und Erdalkalimetallen gefunden.

Schliesslich wurde versucht, Potentialdifferenzen verschiedener Metalle in Schwefelsäure zu messen; diese Messungen aber wurden, weil sie keine guten Resultate versprachen, bald aufgegeben.

---

[1]) Die Molekularleitfähigkeit einer sehr verdünnten Lösung von $CsHSO_4$ in absoluter Schwefelsäure wurde in einem nach Hantzschs Angabe gebauten Widerstandsgefäss gemessen, sie betrug 64·3. Um die Verhältnisse zu reproduzieren, die bei der Herstellung verschiedener Verdünnungen auftraten, wurde das Gefäss elfmal für je acht Sekunden geöffnet und nach jeder Öffnung geschüttelt. Die Leitfähigkeit stieg bis auf 166·3. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit war also ausserordentlich gross. Bei Hantzschs Versuchen kam er deshalb nicht so sehr in Betracht, weil Hantzsch keine stark verdünnten Lösungen untersucht und immer nur wenige Bestimmungen hintereinander in derselben Lösung vorgenommen hat.

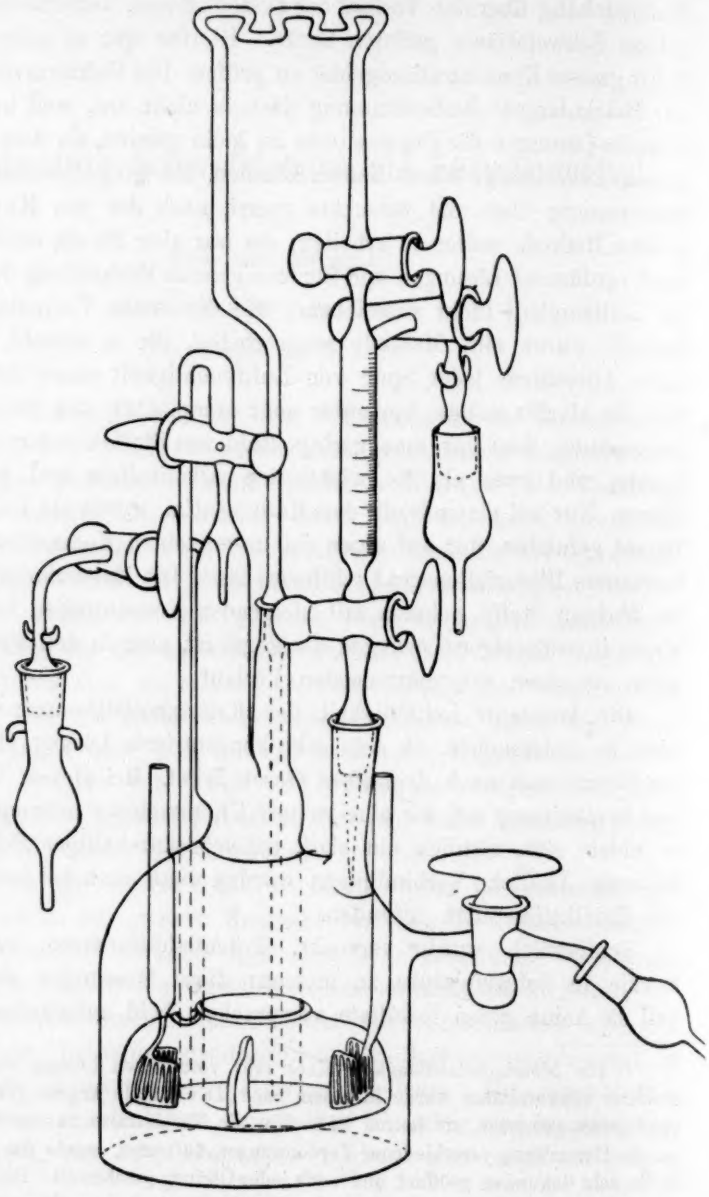


Fig. 1.

**Leitfähigkeit in verdünnten Lösungen.**

Die genaue Messung des Leitfähigkeitsverlaufes war recht schwierig, einmal weil jede Spur von Feuchtigkeit, die aus der Luft beim Her-

stellen einer neuen Verdünnung in den Apparat eindringt, den Wert der Leitfähigkeit stark beeinflusst und dann, weil die Messung selbst wegen des geringen Unterschiedes zwischen der Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der einer verdünnten Lösung ausserordentlich scharf sein muss. Deshalb wurde ein Apparat konstruiert, der es erlaubt, Verdünnungen vorzunehmen, ohne die Lösung oder das zum Verdünnen benutzte Lösungsmittel mit der Aussenluft direkt in Berührung zu bringen. Wie bei den Versuchen von Hantzsch wurde auch hier eine durch ihre Minimalleitfähigkeit als absolut oder nahezu absolut definierte Schwefelsäure verwandt, die erst im Widerstandsgefäss selbst aus schwach anhydridhaltiger Säure durch einige Tropfen Wasser hergestellt war.

Nachdem einige andere, einfachere Formen sich als untauglich erwiesen hatten, wurde ein ziemlich komplizierter Apparat gebaut, dessen körperliches Bild in Fig. 1 gegeben ist. Fig. 2 ist eine schematische Zeichnung, und Fig. 3 ein Bild der Elektrodenanordnung. Das Prinzip ist das folgende. Eine bestimmte Menge anhydridhaltiger Säure wird in ein grosses, mit glatten Platinelektroden ausgestattetes Gefäss eingefüllt und dort in absolute Säure verwandelt. Durch Einblasen vollkommen getrockneter Luft wird ein Teil dieser Säure in ein kleineres Gefäss von bekanntem Volumen gedrückt, in das vorher eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingebracht worden war. Hierdurch entsteht in dem kleinen Gefäss eine Lösung des betreffenden Stoffes von bekannter Konzentration. Von dieser Lösung kann man mit Hilfe einer Bürette abgemessene Mengen in das grosse Gefäss, das noch reines Lösungsmittel enthält, zurücklaufen lassen und die Leitfähigkeit der so entstandenen Lösung messen. Durch wiederholtes Öffnen der Bürette stellt man immer grössere Konzentrationen her und erhält eine Reihe von Werten, die den Verlauf der Molekularleitfähigkeit mit steigender Konzentration darstellen, die aber nicht durch eindringende Feuchtigkeit beeinflusst sein können, da die beiden Gefässe ein von der Feuchtigkeit der Aussenluft durch Phosphorpentoxyd völlig geschütztes System darstellen, das, nachdem die absolute Säure einmal hergestellt ist, nicht mehr geöffnet zu werden braucht.

Das Widerstandsgefäss besteht aus einem engen Gefäss *B*, das in die obere Wand eines weitern Gefässes *A* eingeschmolzen ist. *B* läuft oberhalb der Schmelzstelle in zwei Schenkel *M* und *N* aus. In *M* ist ein durch den Hahn 1 verschliessbares Rohr *a* eingeführt, das einerseits dicht unter der Deckwand von *M* in eine Spitze ausläuft, anderseits die Decke von *A* durchbricht, an der Durchbruchsstelle einge-

schmolzen ist und bis zum Boden von $A$ herabreicht. Ein zweites Rohr $b$ geht vom Boden des Gefässes $B$ aus durch den Schenkel $N$ herauf, in den es durch den Schliff $s_1$ luftdicht eingelegt ist, und endigt kurz unterhalb des Hahnes 2 in die kleine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Bürette $c$, mit der es durch eine Schmelzstelle verbunden ist. Am Ausfluss der

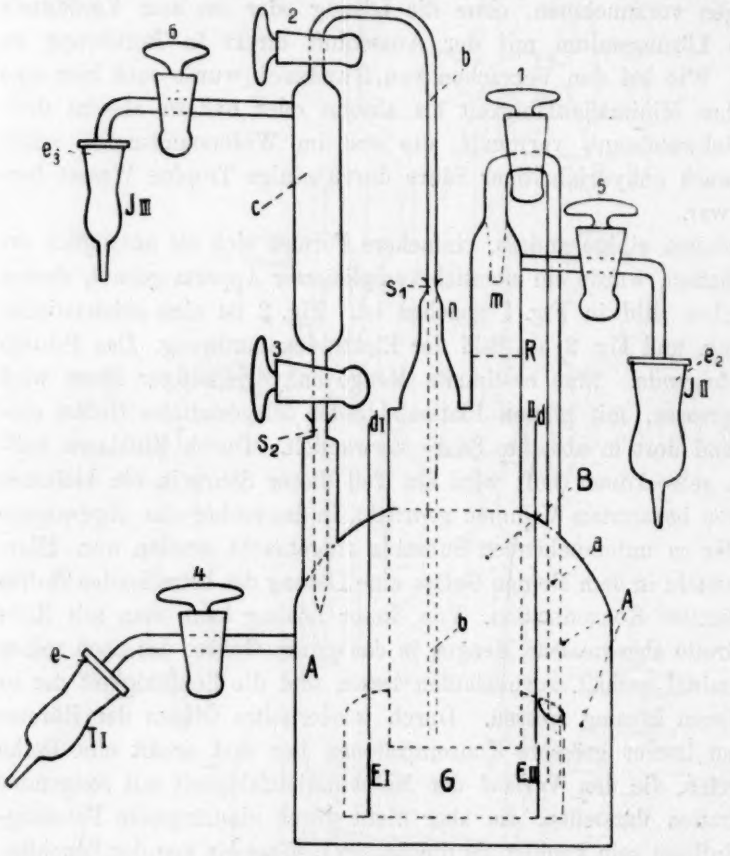



Fig. 2.

Bürette sitzt der Hahn 3. Das Rohr unterhalb dieses Hahnes ist durch den Schliff $s_2$ in die Decke von $A$ eingelassen und endigt innerhalb von $A$ in einer Spitze. 4, 5, 6 sind Hähne, die den Zweck haben, Luft in das Gefäss hinein und heraus zu lassen. In $e_1$, $e_2$, $e_3$ sind Schliffe für kleine Phosphorpentoxydgefässe angebracht, die sich an hakenförmigen Vorsprüngen durch Gummibändchen befestigen lassen. In dem Gefässe $A$ steht die Glocke $G$, die zur bessern Flüssigkeitszirkulation mehrfach durchlöchert ist. Das Gefäss $B$ endigt innerhalb

der Glocke und trägt zu beiden Seiten Glasplatten, die bis nahe an den Glockenrand reichen und mit dem Gefäss $B$ zusammen eine Scheidewand zwischen den innerhalb der Glocke angebrachten Elektroden $E_1$ $E_2$ bilden (s. Fig. 3, die einen horizontalen Schnitt durch die Elektrodenanlage darstellt). Die Elektroden, die zur Vermeidung von Okklusionen und andern Störungen nicht platiniert waren, wurden, um eine grosse Oberfläche auf kleinem Stromlinienraume zu erzielen, aus gefalteten Platinblechen hergestellt. Jede Faltstelle ist oben und unten in die haltenden Glasrahmen eingeschmolzen. Die Platinbleche haben leitende Verbindung mit den beiden in der Decke von $A$ eingeschmolzenen Quecksilberröhren.

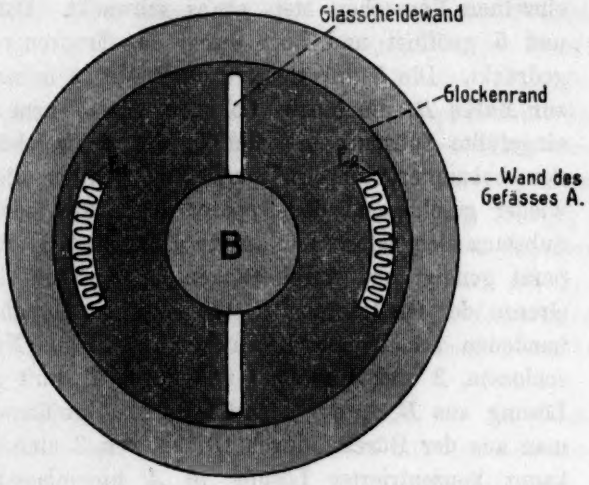


Fig. 3.

Die Hähne des Apparates durften nicht gefettet werden, da jedes Fett stark von Schwefelsäure angegriffen wird. Hahn und Küken wurden deshalb aus zwei verschiedenen Glassorten gefertigt, einer weichern und einer härtern; dadurch wurde erreicht, dass sie niemals festklemmten und immer dicht blieben. Über die untere Eingangsstelle zum Schliff wurde eine Glocke geschmolzen, die es verhindert, dass Luft zutritt und die etwa durchsickernde Säure verunreinigt. In dem höchsten Teil der Röhre $b$ ist eine Glasspirale eingesetzt, die den herausnehmbaren Teil $bc$ etwas beweglicher und dadurch weniger zerbrechlich macht.

Der Apparat wurde von F. O. R. Goetze in Leipzig mit grosser Sorgfalt angefertigt.

Die Handhabung. Nach guter Trocknung des Gefässes wird der Teil $bc$ herausgehoben und durch die Öffnung $s_1$ eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Gefäss $B$ eingebracht, während durch $s_2$ eine bestimmte Menge — hier stets 200 ccm — anhydridhaltige Schwefelsäure ins Gefäss $A$ eingelassen wird. Zu der Säure im Gefäss $A$ setzt man so lange tropfenweise Wasser zu, bis die Minimalleitfähigkeit eben überschritten ist. Dann wird $bc$ wieder ein-

gesetzt, alle Hähne gut verschlossen und die mit Phosphorpentoxyd beschickten Trockengefässe an den Schliffen $e_1$, $e_2$, $e_3$ befestigt. Jetzt kann die Eigenleitfähigkeit der Säure bestimmt werden, die bei den einzelnen Versuchen stets etwas schwankt. Darauf wird Hahn 1, 4 und 5 geöffnet und Luft durch das Trockengefäss $T_2$ in $A$ hineingedrückt. Die Säure steigt dadurch durch $a$ ins Gefäss $B$ hinein bis zur Marke $R$, die einem Volumen von 50 ccm entspricht. Die in $B$ eingefüllte Substanz löst sich in der Schwefelsäure zu einer Lösung von bekannter Konzentration. Nun werden die Hähne 1, 4 und 5 wieder geschlossen, der Apparat geschüttelt oder bis zur Lösung der Substanz sich selbst überlassen; dann wird 3 und 6 geöffnet, der Apparat geneigt und durch Saugen an $T_3$ Säure aus $A$ bis zur untern Grenze der Graduierung in die Bürette gebracht, um den sonst vorhandenen schädlichen Raum zu beseitigen. Nun wird Hahn 3 geschlossen, 2 und 5 geöffnet und durch $T_2$ Luft gedrückt, wodurch die Lösung aus $B$ durch $b$ in die Bürette hinübersteigt. Nunmehr kann man aus der Bürette durch Öffnen von 3 eine gemessene Menge bekannt konzentrierter Lösung in $A$ hineinlassen und hat dort eine Lösung von bekannter Konzentration, da ja das Volumen der in $A$ zurückgebliebenen Säure $200 - 50 = 150$ ccm ist.

Bei der Berechnung der Konzentration ist zu beachten, dass das Volumen in $A$ beim jedesmaligen Zulassen aus der Bürette zunimmt. Ist $p$ die in $B$ eingebrachte Substanzmenge in Grammen, $M$ ihr Molekulargewicht, $s$ die Zahl der aus $B$ durch die Bürette geflossenen Kubikzentimeter konzentrierter Lösung, so ergibt sich die Konzentration in den Kohlrauschschen Einheiten zu:

$$\eta = \frac{p}{50\,M} \cdot \frac{s}{150 + s},$$

da in $B$ 50 ccm der konzentrierten Lösung, in $A$ 150 ccm der reinen Säure enthalten waren.

Die Trocknung und Reinigung des Apparates bietet einige Schwierigkeiten, die sich aber mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen leicht überwinden lassen. Bei den vorliegenden Versuchen wurde meist folgendermassen verfahren. War der Apparat mit Schwefelsäure gefüllt, so wurde der Bürettenteil herausgehoben, alle Hähne und Trockengefässe entfernt und die Säure sehr sorgfältig herausgegossen, so dass nur noch geringe Mengen am Glase haften blieben. Dann wurde zuerst mit einer verdünnten Schwefelsäure nachgespült, damit keine zu starke lokale Erhitzung eintrat. Alle Rohre wurden schliesslich mit Wasser gut durchgespült. Alsdann liess man das Wasser soweit als

möglich heraustropfen, saugte getrocknete Luft durch die verschiedenen Hahnwege des Apparates und stellte den Apparat während des Durchsaugens in ein Luftbad von ungefähr 50°. Man musste darauf achten, dass der Apparat nur allmählich und in allen seinen Teilen gleichmässig erhitzt wird, dass er also z. B. nicht auf einer direkt durch die Flamme geheizten Metallplatte steht. Die vielen Schmelzstellen machen ihn gegen lokale Erwärmung ziemlich empfindlich. Es empfiehlt sich, um allzu viel direkte Berührung zu vermeiden, den ganzen Apparat in einen Korb aus zwei kreuzweise verbundenen, oben durch einen Ring zusammengehaltenen Bändern von starkem Messingblech zu setzen. Zwei Bandenden werden lang nach oben gebogen und zum Einhängen in den Thermostaten benutzt, die beiden andern, kurzen, werden zu Federn gebogen, die leicht gegen die Glaswände des Gefässes drücken. Man kann den Apparat dann ziemlich leicht gefahrlos schütteln.

Die Messung der Leitfähigkeit geschah bei 25° im Glasthermostaten (Akkumulatorengefäss), da das Arbeiten mit dem sehr zer-

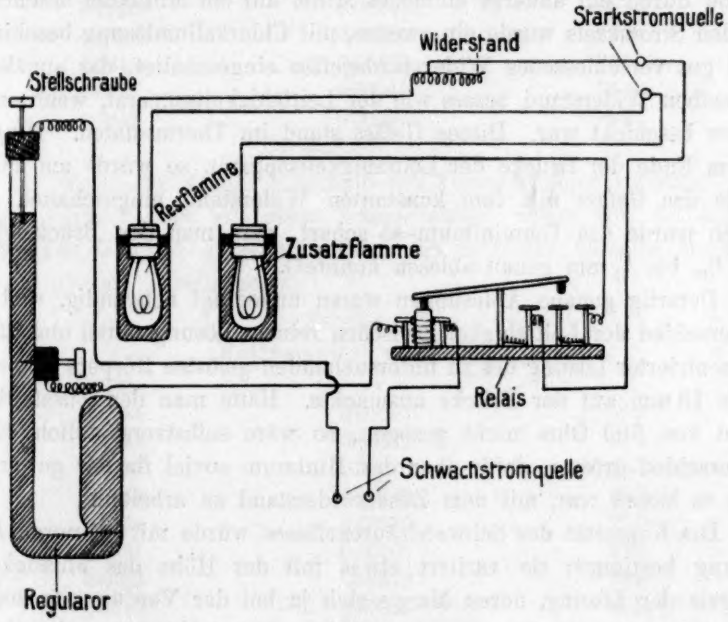



Fig. 4.

brechlichen Apparate im dunkeln Blechthermostaten gefährlich war. Geheizt wurde der Thermostat mit Glühbirnen, die in weiten, unten mit Quecksilber beschwerten Glasröhren staken und im Thermostaten-

wasser schwammen. Fig. 4 gibt ein Bild der Heizanordnung, mit der sich die Temperatur leicht auf 0·1° konstant halten liess.

Zur Widerstandsmessung wurde Telephon und Walzenbrücke benutzt. An der letztern war mit gutem Erfolge eine kleine Veränderung angebracht worden. Anstatt der Metallfedern, die gewöhnlich auf die Walzenwelle drücken und den Kontakt vermitteln, wurden kleine Bürsten aus geflochtenem Metalldraht aufgesetzt, wie sie zur Stromabnahme bei Dynamomaschinen im Gebrauch sind. Sie wurden von oben durch kleine Stellschrauben, die in Messingbügel eingesetzt sind, gegen die Welle gedrückt und vermittelten so einen sehr guten und stets zuverlässigen Kontakt.

Bei den Messungen zeigte sich, dass das erreichte Tonminimum nicht besonders gut war. Der Grund dieses Übelstandes war die im Vergleich zur guten Leitfähigkeit der Säure geringe Kapazität des Widerstandsgefässes, die sich aber durch Veränderung der Elektrodeneinrichtung nicht vergrössern liess. Deshalb wurde vor das Widerstandsgefäss stets ein Widerstand von 300 Ohm gelegt und ausserdem die Polarisation durch ein anderes einfaches Mittel auf ein Minimum beschränkt. In den Stromkreis wurde ein zweites, mit Chlorkaliumlösung beschicktes und gut verschlossenes Widerstandsgefäss eingeschaltet, das annähernd denselben Widerstand besass wie der Leitfähigkeitsapparat, wenn er mit Säure beschickt war. Dieses Gefäss stand im Thermostaten. Hing an einem Ende der Brücke der Leitfähigkeitsapparat, so wurde am andern Ende das Gefäss mit dem konstanten Widerstand eingeschaltet. Dadurch wurde das Tonminimum so scharf, dass man den Brückendraht auf $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ mm genau ablesen konnte[1]).

Derartig genaue Ablesungen waren unbedingt notwendig, weil der Unterschied der Leitfähigkeit zwischen reinem Lösungsmittel und stärkst konzentrierter Lösung des zu untersuchenden gelösten Körpers im besten Falle 13 mm auf der Brücke ausmachte. Hätte man den Zusatzwiderstand von 300 Ohm nicht gezogen, so wäre selbstverständlich dieser Unterschied grösser, dafür aber das Minimum soviel flacher geworden, dass es besser war, mit dem Zusatzwiderstand zu arbeiten.

Die Kapazität des Schwefelsäuregefässes wurde mit $^1/_{10}$-norm. *KCl*-Lösung bestimmt; sie variiert etwas mit der Höhe des Flüssigkeitsspiegels der Lösung, deren Menge sich ja bei der Verdünnung ändert. Deshalb wurde sie für vier verschiedene Flüssigkeitshöhen im Gefäss bestimmt. Bei der Rechnung wurden dann die übrigen Kapazitäten

[1]) Ich verdanke diese Einrichtung einem Vorschlage von Herrn Prof. Abegg.

interpoliert, was ohne Bedenken geschehen konnte, da die Differenzen der einzelnen Werte nur gering sind. Im Mittel war $C = 0{\cdot}43$.

Die Messung bei 25° ergab die in den folgenden Tabellen verzeichneten Werte. Die erste Spalte gibt die Molekularkonzentration im Liter Lösung, die zweite die spezifische Leitfähigkeit der Lösung nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und die dritte die Molekularleitfähigkeit. Die Chemikalien waren als rein von Kahlbaum bezogen, die Alkalisulfate wurden noch einmal umkristallisiert, sehr sorgfältig getrocknet, als normale Sulfate abgewogen und als saure Sulfate berechnet. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug bei allen Messungen ungefähr 0·01, ihr niedrigster Wert beim Rubidiumsulfat war 0·0097.

Tabelle 1.

Kaliumsulfat als $KHSO_4$.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·00461 | 0·00034 | 73·7 |
| 0·01347 | 0·00101 | 74·9 |
| 0·02186 | 0·00176 | 81 (?) |
| 0·03468 | 0·00257 | 74·1 |
| 0·04825 | 0·00351 | 72·8 |
| 0·0616 | 0·00460 | 74·6 |
| 0·0737 | 0·00541 | 73·5 |
| 0·0848 | 0·00637 | 75·2 |

Durchschnitt = 75.

Die Werte für $\Lambda$ sind innerhalb der Versuchsfehler konstant. Ein zweiter Versuch, der mit etwas wasserhaltiger Säure von der Eigenleitfähigkeit 0·01155 gemacht wurde, gab ungefähr dasselbe Resultat, wie die nächste Tabelle zeigt.

Tabelle 2.

Kaliumsulfat als $KHSO_4$.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0044 | 0·00039 | 88·2 |
| 0·0249 | 0·00177 | 71·4 |
| 0·0360 | 0·00270 | 75·1 |
| 0·0464 | 0·00325 | 70·2 |
| 0·0559 | 0·00430 | 77·0 |
| 0·0651 | 0·00503 | 77·3 |
| 0·0739 | 0·00612 | 82·9 |
| 0·0815 | 0·00698 | 85·5 |

Durchschnitt = 78·4.

Die Fehler in der zweiten Tabelle sind grösser als in der ersten, liegen aber unregelmässig nach beiden Seiten des Mittelwertes verteilt; es ist also kein Gang zu bemerken.

Den Einfluss einer noch grössern Wassermenge auf den Verlauf der Leitungsfähigkeit zeigt die folgende Tabelle am Kaliumsulfat, das in einer Säure von der Eigenleitfähigkeit 0·024, entsprechend einem Wassergehalt von 0·25 % gelöst war.

Tabelle 3.

Kaliumsulfat als $KHSO_4$ in wasserhaltiger Schwefelsäure.
Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 0·024.

| $1000\,\eta$ | $x$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0055 | 0·00025 | 45·4 |
| 0·0192 | 0·00069 | 35·9 |
| 0·0323 | 0·00188 | 58·2 |
| 0·0484 | 0·00314 | 65·6 |
| 0·0632 | 0·00336 | 53·1 |
| 0·0700 | 0·00386 | 55·1 |
| 0·0796 | 0·00456 | 56·9 |
| 0·0946 | 0·00650 | 68·6 |

Die Werte der Molekularleitfähigkeit sind durch den Wasserzusatz sehr stark beeinflusst, wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt.

Von den übrigen untersuchten Stoffen ist es meistens nicht möglich gewesen, mehr als eine Versuchsreihe herzustellen; es ist aber bei der Beurteilung der Werte zu berücksichtigen, dass jede Brückenablesung mehrfach vorgenommen wurde, schon um zu erkennen, ob eine völlige Vermischung im Massgefäss stattgefunden hatte; auch wurde jede Konzentration mit zwei verschiedenen Widerständen gemessen. Die Genauigkeit der Werte ist also genügend kontrolliert worden.

Tabelle 4.

Natriumsulfat als $NaHSO_4$.

| $1000\,\eta$ | $x$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0047 | 0·00046 | 96·8 |
| 0·0139 | 0·00137 | 98·5 |
| 0·0267 | 0·00238 | 89·0 |
| 0·0387 | 0·00369 | 95·5 |
| 0·0498 | 0·00462 | 92·7 |
| 0·0601 | 0·00586 | 97·5 |
| 0·0698 | 0·00654 | 94·8 |
| 0·0789 | 0·00789 | 100·0 |
| 0·0875 | 0·00882 | 100·7 |
| 0·0904 | 0·00917 | 101·3 |

Beim Natriumsulfat steigt die Molekularleitfähigkeit mit der Konzentration ganz gering an. Walden[1]) hat dasselbe Salz in etwas konzentriertern Lösungen gemessen und ungefähr dieselben absoluten Werte erhalten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 371 (1902).

Tabelle 5.

Rubidiumsulfat als $RbHSO_4$.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0019 | 0·00013 | 67·7 |
| 0·0038 | 0·00022 | 57·3 |
| 0·0111 | 0·00047 | 42·1 |
| 0·0214 | 0·00091 | 43·2 |
| 0·0341 | 0·00165 | 48·4 |
| 0·0456 | 0·00228 | 50·0 |
| 0·0561 | 0·00291 | 51·8 |
| 0·0634 | 0·00380 | 59·8 |
| 0·0724 | 0·00439 | 60·7 |

Die Leitfähigkeit fällt mit steigender Konzentration bis zur 0·01-normalen Lösung, bleibt dann konstant, um nachher den umgekehrten Verlauf anzunehmen und bis zu 60·7 zu steigen. Hantzsch hatte in demselben Konzentrationsgebiet die Leitfähigkeit 65·8 gefunden.

Ganz anders verläuft die Leitfähigkeit der Salpetersäure.

Tabelle 6.

Salpetersäure (99%ig).

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0266 | 0·00476 | 178·8 |
| 0·0668 | 0·01142 | 166·1 |
| 0·1088 | 0·01604 | 147·8 |
| 0·1458 | 0·01939 | 132·9 |
| 0·1731 | 0·02382 | 137·7 |

Die absoluten Werte sind sehr hoch; Hantzsch hatte sie etwas niedriger, nämlich 125·2 bei der Konzentration $1000\,\eta = 0{\cdot}1674$ gefunden. Ähnlich wie in wässerigen Lösungen nimmt hier mit steigender Verdünnung die Molekularleitfähigkeit zu. Dies ist aber kein allgemeines Verhalten der Säuren; denn bei der Dichloressigsäure ändert sich die Leitfähigkeit wieder umgekehrt.

Tabelle 7.

Dichloressigsäure.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0142 | 0·00007 | 4·93 |
| 0·0314 | 0·00028 | 8·93 |
| 0·0508 | 0·00052 | 10·23 |
| 0·0714 | 0·00091 | 12·75 |
| 0·0922 | 0·00137 | 14·86 |

Die absoluten Werte sind erheblich niedriger wie bei Hantzsch, der ziemlich konstant $\Lambda = 24$ gefunden hatte. Übereinstimmend mit Hantzsch wurde gefunden, dass die Trichloressigsäure den Strom gar nicht leitet.

Tabelle 8.

Trichloressigsäure.

| $\eta$ | $\Lambda$ |
|---|---|
| 0·0127 | 427·6 |
| 0·0468 | 427·4 |
| 0·0780 | 427·5 |
| 0·0912 | 427·4 |

Die Tabelle zeigt, dass die Brückenablesungen trotz veränderter Konzentration unverändert geblieben sind.

Von Säuren wurde schliesslich noch die Paratoluolsulfosäure untersucht, die aber kein sehr geeignetes Objekt ist, da sie schwer wasserfrei erhalten werden kann. Denn nach der Titration enthält die direkt erhaltene Säure 4 Mol. $H_2O$ und die im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknete Säure 1 Mol. $H_2O$.

Tabelle 9.

Paratoluolsulfosäure + $4H_2O$.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0038 | 0·00023 | 62·2 |
| 0·0145 | 0·00101 | 69·7 |
| 0·0275 | 0·00201 | 76·7 |
| 0·0553 | 0·00430 | 77·7 |
| 0·0691 | 0·00543 | 78·5 |

Tabelle 10.

Paratoluolsulfosäure + $1H_2O$.

| $1000\,\eta$ | $\varkappa$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0·0071 | 0·00025 | 35·2 |
| 0·0270 | 0·00056 | 20·6 |
| 0·0631 | 0·00126 | 19·7 |
| 0·0891 | 0·00189 | 21·2 |
| 0·1250 | 0·00288 | 23·0 |
| 0·1340 | 0·00326 | 24·3 |

Auch hier scheint, ähnlich wie beim Rubidiumsulfat, die Bildung eines Minimums aufzutreten. Bei der wasserreichen Säure überwiegt die Leitfähigkeit des Wassers.

Schliesslich seien noch einige Versuche angeführt, bei denen anhydridhaltige Säure allmählich durch Wasserzusatz erst in absolute und dann in wasserhaltige Säure verwandelt und die Leitfähigkeit nach jedem Zusatz gemessen wurde. Durch diese Versuche sollte die Minimalleitfähigkeit der absoluten Säure ermittelt werden.

Es ist einleuchtend, dass man nur schwer stets genau denselben Wert für die Eigenleitfähigkeit der Säure erhält, da ja die geringste Spur Wasser oder $SO_3$ die Leitfähigkeit sehr beträchtlich beeinflusst.

Eine geringe Verschiebung der Eigenleitfähigkeit von ihrem Minimalwert nach oben spielt in den früher angegebenen Tabellen keine allzugrosse Rolle, wenn diese Erhöhung von Wasser herrührt, da nur freies $SO_3$, wie Hantzsch mehrfach betont, leicht Veränderungen der gelösten Stoffe bewirkt. Für die vorliegenden Tabellen aber, in denen man die Konzentration von $SO_3$ und $H_2O$ nur durch die Differenzen der zugeführten Wassermengen zwischen dem Punkt der Minimalleitfähigkeit und jedem andern Messpunkt bestimmen kann, beeinflusst jede solche Verschiebung natürlich die Konzentrationsberechnung sehr stark. Es ist deshalb immer die Leitfähigkeit als niedrigster Wert gesetzt worden, die überhaupt im Verlauf der Arbeit gefunden wurde. Dieser Wert ist $0{\cdot}97 \cdot 10^{-2}$, in völliger Übereinstimmung mit Hantzsch[1]). Es ist deshalb zwischen die beiden jeweils gefundenen niedrigsten Werte von $\varkappa$ der wahre Minimalwert $0{\cdot}97 \cdot 10^{-2}$ interpoliert. Aus den zugefügten Wassermengen sind die entsprechenden $SO_3$-Konzentrationen berechnet, nachdem an der Stelle der Minimalleitfähigkeit die Konzentration 0 als Ausgangspunkt eingefügt worden war.

Tabelle 11.

$SO_3$ in $H_2SO_4$ → $H_2O$ in $H_2SO_4$.

Die erste Spalte enthält die gemessenen Leitfähigkeitswerte, die zweite, $(\varkappa - \varkappa_5).10^2$, dieselben Werte nach Abzug der Eigenleitfähigkeit der Schwefelsäure, $0{\cdot}97 \cdot 10^{-2}$.

| $\varkappa \cdot 10^2$ | $(\varkappa - \varkappa_5).10^2$ | $1000\,\eta$ $SO_3$ | $\Lambda$ $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| 2·114 | 1·144 | 0·554 | 20·7 |
| 2·006 | 1·036 | 0·521 | 19·9 |
| 1·925 | 0·952 | 0·456 | 20·9 |
| 1·806 | 0·836 | 0·374 | 22·4 |
| 1·660 | 0·690 | 0·282 | 24·5 |
| 1·510 | 0·540 | 0·229 | 23·6 |
| 1·388 | 0·418 | 0·179 | 23·4 |
| 1·307 | 0·337 | 0·131 | 25·7 |
| 1·188 | 0·218 | 0·084 | 26·0 |
| 1·077 | 0·107 | 0·041 | 26·1 |
| 0·970 | 0·000 | $H_2O$ | $H_2O$ |
| 1·008 | 0·038 | 0·022 | 17·3 |
| 1·062 | 0·092 | 0·042 | 21·9 |
| 1·133 | 0·163 | 0·061 | 26·7 |

[1]) Nach einer Bemerkung von Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 294 (1908), habe ich früher die Minimalleitfähigkeit zu $1{\cdot}01 \cdot 10^{-2}$ gefunden. Spätere Versuche haben mich aber belehrt, dass dieser Wert zu hoch war. Waldens Angabe (loc. cit. S. 386), dass die Leitfähigkeit bis auf $0{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$ sinken kann, habe ich nicht realisieren können.

Tabelle 12.

$SO_3$ in $H_2SO_4 \rightarrow H_2O$ in $H_2SO_4$.

| $\varkappa . 10^2$ | $(\varkappa - \varkappa_3) . 10^2$ | $1000\,\eta$ $SO_3$ | $\Lambda$ $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| 3·065 | 2·095 | 1·770 | 11·8 |
| 2·723 | 1·753 | 1·204 | 14·6 |
| 2·694 | 1·724 | 1·106 | 15·6 |
| 2·407 | 1·437 | 0·840 | 17·1 |
| 2·160 | 1·160 | 0·569 | 20·4 |
| 1·219 | 0·249 | 0·098 | 25·4 |
| 1·682 | 0·112 | 0·052 | 21·6 |
| 1·053 | 0·083 | 0·029 | 28·6 |
| 0·970 | 0·000 | $H_2O$ | $H_2O$ |
| 1·036 | 0·066 | 0·037 | 17·8 |
| 1·760 | 0·790 | 0·144 | 54·7 |
| 2·863 | 1·893 | 0·321 | 58·9 |
| 3·208 | 2·238 | 0·395 | 56·6 |
| 3·873 | 3·903 | 0·531 | 73·4 |

Die Molekularleitfähigkeit des $SO_3$ nimmt mit steigender Verdünnung zu. Die Leitfähigkeit des Wassers hat in beiden Fällen einen umgekehrten Verlauf.

Die Tabellen stimmen ziemlich gut überein, wenn man bedenkt, dass die Konzentrationsberechnung bei den grossen Verdünnungen eines Stoffes von sehr niedrigem Molekulargewicht relativ ungenau ist; da z. B. die Flüssigkeitsmenge, die aus der Bürette ausfloss, um in der Tabelle 11 die Konzentration der achten Bestimmung zu geben, nur $^1/_2$ cm betrug. Es ist leicht möglich, dass bei einer so geringen Menge der zähen Schwefelsäurelösung ein Messfehler vorkommt. Mit den Werten von Hantzsch, die etwas unregelmässig verlaufen, stimmen sie für Schwefeltrioxyd nur schlecht, aber für Wasser in grosser Konzentration einigermassen.

### Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen.

Die von der Verdünnung unabhängige Molarleitfähigkeit, die beim Kaliumsulfat beobachtet wurde, bedurfte weiterer Aufklärung. Es wurde deshalb eine gesättigte Kaliumsulfatlösung auf ihre Leitfähigkeit untersucht, um festzustellen, ob auch in konzentrierten Lösungen die Kurve der Molekularleitfähigkeit noch der Verdünnungsachse parallel läuft. Für diesen Zweck musste der starken Hygroskopizität halber ein Spezialschüttelapparat konstruiert werden, der es erlaubt, die Leitfähigkeitsmessung von Lösungsmittel und gesättigter Lösung in demselben Gefäss vorzunehmen, das zur Herstellung der gesättigten Lösung benutzt wird.

Zwei Gefässe, $A$ und $B$ (Fig. 5), kommunizieren durch ein mittels Hahn 3 verschliessbares Rohr $a$. $B$ besteht aus zwei durch eine Kapillare verbundenen Kugeln. In jedes von ihnen ist ein Platinblech $E_1$ und $E_2$ als Elektrode eingeschmolzen, das von aussen durch eine Klemmschraube für den Strom zugänglich ist. Die Kapillare dient zur Vergrösserung des Widerstandes, Hahn 2 zur Kommunikation mit der Aussenluft, die durch ein vorschaltbares Trockengefäss von Feuchtigkeit befreit wird. In $A$ wird die gesättigte Lösung hergestellt; der nicht gelöste Teil der Substanz soll sich nach dem Schütteln des Apparates in dem untern Teil von $A$ absetzen, so dass er die vorstehende Öffnung des Rohres $a$ nicht verstopfen kann. Oben in $C$ ist $A$ verschlossen durch einen eingeschliffenen Stöpsel, der nach dem Rohre hin durchbohrt ist.

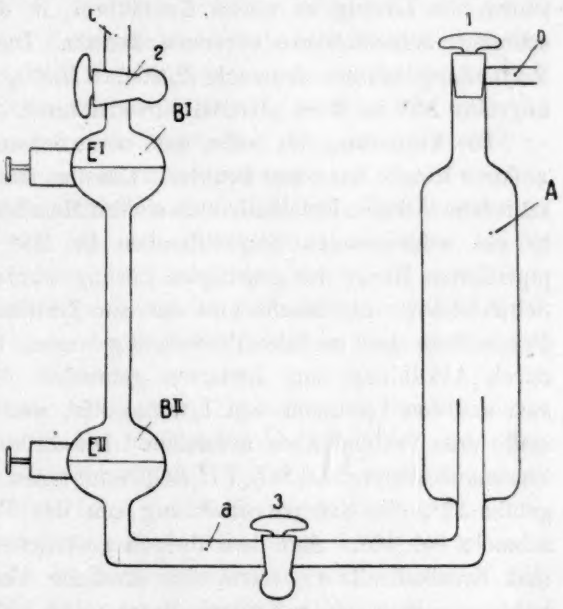


Fig. 5.

Gefäss $A$ wird mit absoluter Säure gefüllt, deren Leitfähigkeit durch Herüberdrücken in die Elektrodenkugeln bestimmt werden kann. Dann bringt man den Stoff, der gelöst werden soll, in $A$, verschliesst die Hähne und setzt den ganzen Apparat in einen wasserdichten Kasten, der im Thermostaten geschüttelt wird. Nachher drückt man die gesättigte Lösung in den Elektrodenraum und misst die Leitfähigkeit.

Die Sättigungskonzentration von Kaliumsulfat in Schwefelsäure war $1000\,\eta = 3{\cdot}1$ bei 25°; die Lösung hatte die spezifische Leitfähigkeit $x = 0{\cdot}054$, entsprechend einer Molekularleitfähigkeit $A = 17{\cdot}4$. Für verdünnte Lösungen war letztere konstant zu 75 ermittelt worden.

### Löslichkeit und Komplexbildung.

Während des Schüttelns von $K_2SO_4$ mit $H_2SO_4$ in dem soeben beschriebenen Apparate erstarrte einmal die Lösung zu einer dichten

Kristallmasse, die auf die Bildung einer Verbindung zwischen den Komponenten schliessen liess. Die Zusammensetzung dieser an der Luft schnell zerfliessenden Masse wurde synthetisch festgestellt. Ein Mol $K_2SO_4$ wurde mit je 3, 4, 5 usw. Molen $H_2SO_4$ geschüttelt und die Lösung dann mit einer Spur der zufällig erhaltenen Kristallmasse geimpft. Bei den Proben mit 3, 4, 5 Molen Schwefelsäure waren noch deutliche Kristalle von Kaliumsulfat zu erkennen; dagegen hatte sich in 6 Mol $H_2SO_4$ alles Salz gelöst, und die Lösung erstarrte beim Impfen vollständig zu einer einheitlichen Kristallmasse. Bei 7 Molen Säure erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei, in dem man deutlich überschüssige Schwefelsäure erkennen konnte. Die Zusammensetzung der Verbindung musste demnach $K_2SO_4$, $6H_2SO_4$ sein. Sie schmolz bei ungefähr 55° in ihrer „Kristallschwefelsäure".

Die Vermutung lag nahe, dass auch Schwefelsäureaditionsprodukte anderer Metalle entstehen konnten. Um dies nachzuweisen, wurden verschiedene Alkali-, Erdalkali- und andere Metallsulfate mit Schwefelsäure in gut schliessenden Stöpselflaschen bei 25° geschüttelt. Aus einer pipettierten Menge der gesättigten Lösung wurde in der Platinschale die Schwefelsäure abgeraucht und der zur Zersetzung des sich bildenden Pyrosulfates stark geglühte Rückstand gewogen. Eine andere Probe wurde durch Abkühlung zum Erstarren gebracht. Auf diese Weise liessen sich aus den Lösungen von Lithiumsulfat und von Natriumsulfat kristallisierte Verbindungen herstellen. Die Lithiumverbindung hatte die Zusammensetzung $Li_2SO_4, 7H_2SO_4$ und einen Schmelzpunkt von ungefähr 12°, die Natriumverbindung von der Formel $Na_2SO_4, 8H_2SO_4$ schmolz bei 40°. Aus den übrigen gesättigten Lösungen der Alkali- und Erdalkalisulfate liessen sich ähnliche Verbindungen durch Abkühlung mittels einer Kältemischung nicht isolieren; doch macht die hohe Konzentration der Lösungen das Vorhandensein derartiger Schwefelsäureanlagerungsprodukte sehr wahrscheinlich. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse[1]).

Tabelle 11.

| Gelöstes Sulfat | Schmelzpunkt der Verbindung | Molzahl Schwefelsäure auf 1 Mol Sulfat | |
|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | ca. 55° | 6 | Verbindung in Kristallen isoliert. |
| $Na_2SO_4$ | ca. 40 | 8 | |
| $Li_2SO_4$ | ca. 12 | 7 | |
| $Rb_2SO_4$ | — | 6 | Verbindung nicht kristallisierbar; Molzahl aus der Analyse der gesättigten Lösung berechnet. |
| $SrSO_4$ | — | 14 | |
| $BaSO_4$ | — | 30 | |

[1]) Zur Analyse wurden stets 10 ccm der gesättigten Lösung verwandt. Nach

Die Auflösung der Sulfate ging unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich.

Sehr deutlich wird der Charakter dieser lockern Molekularverbindungen durch eine Erscheinung, die man an den Erdalkalisulfaten beobachten kann. Lässt man nämlich die gesättigte Schwefelsäurelösung z. B. des Baryumsulfates an der Luft unverschlossen stehen, so bildet sich an der Oberfläche eine weisse Schicht, die aus dem einfachen Sulfat besteht. Die Feuchtigkeit der Luft dringt in die Lösung ein, und das Wasser verdrängt das Sulfat aus der Verbindung mit der Schwefelsäure.

Während Alkali- und Erdalkalisulfate sich in Schwefelsäure sehr leicht lösen, sind die übrigen Metallsulfate nur wenig löslich. Die bei 25° gesättigte Zinksulfatlösung ist für $ZnSO_4$ nur 0·0021-norm., während sich aus den obigen Analysen die Normalität der gesättigten $CaSO_4$-Lösung — der Schwefelsäure reichsten Verbindung — zu 0·64 ergibt. Die Löslichkeit der Sulfate von *Cu*, *Ag* und *Al* ist ungefähr von derselben Grössenordnung wie die des $ZnSO_4$. Genaue Zahlen hierfür sind nicht aufgesucht worden.

Im Gegensatz zu dem experimentellen Befunde, dass 1 Mol $K_2SO_4$ 6 Mole Schwefelsäure bindet, soll nach Arzalier[1]) 1 Mol $K_2SO_4$ höchstens 3 Mole $H_2SO_4$ binden.

Er hat die Verbindung $K_2SO_4, 3\,H_2SO_4$ hergestellt, für die sauren Kaliumsulfate thermische Daten bestimmt und „Fixationswärmen" für Schwefelsäure an $K_2SO_4$ berechnet. Er findet, dass die Fixationswärme für das nächste Mol $H_2SO_4$ um so geringer wird, je saurer die Verbindung ist, und schliesst auf die Instabilität einer stark sauren Verbindung daraus, dass die Fixationswärme für das vierte $K_2SO_4$-Molekül kleiner als 2·42 Kal. sein müsste. Da dieser Schluss nicht

---

Abrauchen der Schwefelsäure wurden die in der folgenden Tabelle verzeichneten Grammengen des einfachen Sulfates gefunden. Auf grosse Genauigkeit wurde bei diesen Analysen kein Wert gelegt. Sie dienen vielmehr nur zur Orientierung und sollen wiederholt und verbessert werden. Die oben angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse wurden unter Annahme eines spez. Gewichtes der Lösungen von 1·89, das bei der Lithiumverbindung bestimmt worden war, berechnet.

| Salz | Gramm Sulfat in 10 ccm |
|---|---|
| $Li_2SO_4$ | 2·719 |
| $Na_2SO_4$ | 2·999 |
| $Rb_2SO_4$ | 5·881 |
| $SrSO_4$ | 2·17 |
| $BaSO_4$ | 2·851 |

[1]) Compt. rend. **147**, 129.

zwingend ist, so kann man darin wohl auch keinen Widerspruch gegen die vorliegenden Experimente sehen. Man muss auch bedenken, dass die Versuche Arzaliers wohl nicht mit absolut wasserfreier Säure angestellt sind. Spuren von Wasser verändern aber die Eigenschaften der Schwefelsäure ausserordentlich stark, wie man auch aus den Bredigschen Versuchen weiss[1]). Von Interesse ist eine Angabe Arzaliers über die Lösungswärmen seiner Sulfate. Er findet für $K_2SO_4$, $3H_2SO_4$ + 21·46 Kal., für $K_2SO_4, 3H_2SO_4, H_2O$ + 15·95 Kal. und für $K_2SO_4, 3H_2SO_4, 3H_2O$ noch + 5·2 Kal. Dagegen sind die Lösungswärmen aller der Verbindungen negativ, die nur 1 Mol Schwefelsäure oder weniger auf 1 Mol $K_2SO_4$ enthalten, $K_2SO_4, H_2SO_4$ — 7·28 Kal., $4K_2SO_4, 3H_2SO_4, H_2O$ — 28·3 Kal. Die Lösungswärme sinkt also mit fallendem Schwefelsäure- und steigendem Wassergehalt. Da bei der Auflösung des $K_2SO_4$ und der $K_2SO_4$-reichen Verbindungen Wärme verbraucht wird, so rührt wahrscheinlich die positive Lösungswärme, die mit steigendem $H_2SO_4$-Gehalt zunimmt, von der Abspaltung und Verdünnung der letztern her. Der Wärmeverbrauch bei der Auflösung des $K_2SO_4$ wird überkompensiert. — Die Wärmeproduktion muss nun abnehmen, wenn die gebundene Schwefelsäure schon im Molekularverbande Wasser enthält. Arzaliers Messungen bestätigen diesen Schluss. Das Wasser scheint in seinen Verbindungen also nicht an das Zentralmolekül, sondern an die Schwefelsäure gebunden zu sein. Auffallend ist der grosse Wärmeverbrauch bei der Auflösung der letzten Verbindung in Wasser, — 28·3 Kal. beim $4K_2SO_4, 3H_2SO_4, H_2O$ —, wenn man bedenkt, dass $1K_2SO_4$ 6·17 Kal. zur Lösung verbraucht. Die Spaltung der Komplexe muss also noch einen beträchtlichen Wärmeaufwand zur Folge haben, da die Verdünnung der gebundenen Schwefelsäure bedeutende Wärmemengen produzieren muss. Dieselbe Überlegung gilt auch für das einfache saure Sulfat $K_2SO_4, H_2SO_4$ (nach Arzalier — 7·28, nach Landolt-Börnstein — 7·6 Kal.).

An dieser Stelle seien einige Potentialmessungen in absoluter Schwefelsäure erwähnt. Gemessen wurden Ketten wie:

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ ges.} \mid H_2SO_4 \text{ abs.} \mid CuSO_4 \text{ ges.} \mid Cu$$

und ähnliche Kombinationen mit Silber und Aluminium gegen Platin in ihrer gesättigten Sulfatlösung. Es liessen sich aber keine reproduzierbaren Potentialdifferenzen auffinden, so dass hier auf die Wiedergabe der Zahlenwerte verzichtet werden soll. Es sei nur bemerkt, dass der Wassergehalt der Säure grossen Einfluss auf die Potentiale zu

[1]) Bredig und Lichty, Z. f. Elektroch. **12**, 459 (1906).

haben scheint, und dass in zwei Versuchen das Zink positiv gegen Kupfer gefunden wurde, eine Erscheinung, die sich aber nicht willkürlich reproduzieren liess. In anhydridhaltiger Säure nimmt das Potential von *Zn*, *Cu*, *Ag* gegenüber Platin bei allmählichem Wasserzusatz ab und erreicht schliesslich einen konstanten Wert.

Endlich soll hier noch eine Messung der innern Reibung der absoluten Schwefelsäure bei 25° Platz finden. Sie wurde in einem der Ostwaldschen Vorschrift entsprechenden Apparat ausgeführt, in dem Wasser 131·9″ zum Durchströmen der Kapillare brauchte. Schwefelsäure brauchte in drei Versuchen die folgenden Zeiten:

$$32'22{\cdot}9'',\quad 32'23{\cdot}6'',\quad 32'22{\cdot}2'',$$

im Durchschnitt also 1942·9″. Nach der bekannten Formel:

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0},$$

in der $\eta_0$ die Reibungskoeffizienten, $s_0$ das spez. Gewicht und $t_0$ die Durchströmungszeit für Wasser und $s$, $t$ die entsprechenden Grössen für die zu messende Schwefelsäure bedeuten, berechnet sich, wenn man bei 25° für $\eta_0 = 0{\cdot}00912$[1]) und für $s = 1{\cdot}8255$[2]) setzt,

$$\underline{\eta_{H_2SO_4} = 0{\cdot}1915.}$$

Frühere Bestimmungen hatten bei 11·2° $\eta = 0{\cdot}31953$[3]) und bei 20° $\eta = 0{\cdot}21929$[4]) ergeben.

Versuche zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nach der Drudeschen Methode blieben leider erfolglos, wohl wegen der grossen Eigenleitfähigkeit der Säure.

### Diskussion der Resultate.

Vergleicht man die in den Tabellen angegebenen Leitfähigkeitsresultate miteinander, so findet man an den wenigen untersuchten Stoffen Beispiele für jede denkbare Art des Verlaufes der Molarleitfähigkeit. Bei Kaliumsulfat verändern sich die Werte mit der Konzentration in einem Bezirk von 200 Litern bis zu 10 Litern Verdünnung gar nicht. In demselben Bezirk nimmt die Leitfähigkeit des Natriumsulfates um ungefähr fünf Einheiten mit steigender Konzentration zu. Am Rubidiumsulfat ist ein deutliches Minimum zwischen Konzentrationen 0·01 bis 0·02 zu beobachten; verdünntere Lösungen zeigen normalen

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.
[2]) Domke, Abh. d. Normal-Eichungskomm. **5**, 5.
[3]) Poisseuille, Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 76 (1847).
[4]) Graham, Philos. Trans. Royal Soc. London **1849**, 349.

Verlauf, konzentriertere den umgekehrten. Ähnliche auffallende Unterschiede wie diese so analogen Salze zeigen die Säuren. Salpetersäure mit sehr hohen absoluten Werten gibt normalen Verlauf. Die sehr geringe Leitfähigkeit der Dichloressigsäure nimmt beträchtlich mit der Konzentration zu, während die Paratoluolsulfosäure ein Minimum der Leitfähigkeit besitzt. Beim Schwefelsäureanhydrid steigt, beim Wasser endlich fällt sie mit wachsender Verdünnung. Der Einwand, dass die Berechnungsmethode nicht berechtigt wäre, weil die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bei jedem Versuch von der gemessenen spezifischen abgezogen wurde, ist für die Erklärung solcher starker Differenzen nicht stichhaltig, denn bei so ausserordentlich analogen Stoffen, wie bei den Alkalisulfaten, müsste immerhin der Einfluss des $HSO_4'$-Ions auf die Eigendissociation der Schwefelsäure einigermassen derselbe sein. Die Unterschiede müssen also ganz bestimmt durch grosse Verschiedenheiten des Lösungszustandes bedingt sein. Die Subtraktion der Eigenleitfähigkeit wäre nur dann nicht berechtigt, wenn man bei bekannten Überführungszahlen aus dem gemessenen Endwert der Leitfähigkeit den Dissociationsgrad des gelösten Stoffes berechnen wollte. Zur Betrachtung des Verlaufes allein ist aber die Subtraktion berechtigt und zu einer anschaulichen Darstellung notwendig.

Bevor ich versuche, die starken Abweichungen der Leitfähigkeit in Schwefelsäure von der in Wasser zu erklären, sei noch kurz auf die Differenzen der hier gemessenen absoluten Leitfähigkeitswerte gegenüber denen hingewiesen, die Hantzsch in seiner ersten Arbeit veröffentlicht hat. Im allgemeinen sind diese Differenzen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messungen nicht allzu gross. Ferner hat Hantzsch in konzentriertern Lösungen gearbeitet wie ich, die Luftfeuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen und schliesslich platinierte Elektroden benutzt, was leicht Anlass zu Differenzen geben kann, wie Walden bestätigt. Seine Messungen sind auch, wie er ausdrücklich angibt, hauptsächlich zu Orientierungszwecken ausgeführt worden und sollen vor allem nachweisen, dass die kryoskopisch normal gelösten Stoffe Nichtleiter, und dass die abnorm gelösten Stoffe Elektrolyte sind.

Die viel kompliziertere und exaktere Methode, nach der die vorliegenden Messungen ausgeführt wurden, erklärt auch, dass die von Hantzsch sowie von Oddo und Scandola angenommene Konstanz des Dissociationsgrades, gemessen durch konstante Molekulargewichte und konstante Molarleitfähigkeit, nur für einen einzigen Stoff bestätigt werden konnte. Dass die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Leitfähigkeit von Hantzsch nicht beobachtet wurden, liegt vor allem

daran, dass er mit seiner Methode schon wegen des Eindringens von Luftfeuchtigkeit keine sehr verdünnten Lösungen untersuchen konnte.

Da nun Konstanz der Molarleitfähigkeit nur beim Kaliumsulfat, nicht aber bei den übrigen Alkalisulfaten zu beobachten ist, so wird man sie auch nicht mehr dadurch erklären können, dass schon bei den untersuchten Konzentrationen eine völlige Dissociation vorlag. Wäre das nämlich der Fall, so könnte man nicht einsehen, warum die so ähnlichen Alkalisulfate einen so beträchtlichen Unterschied im Dissociationsgrad zeigen sollten.

Viel plausibler als die Vorstellung einer völligen Dissociation ist die Annahme, dass die gemessene Leitfähigkeit nicht ein Bild für die Dissociation des gelösten Salzes ist, sondern dass sie den elektrolytischen Zerfall eines andern bei der Auflösung entstandenen Körpers charakterisiert.

Denn dass die Alkalisulfate stark schwefelsäurehaltige Molekularverbindungen bilden, ist in dieser Arbeit nachgewiesen, und dass diese Verbindungen auch in der Lösung zu einem gewissen Betrage vorhanden sind, ist zum mindesten höchst wahrscheinlich; ja, es ist anzunehmen, dass in sehr verdünnter Lösung, also, bei einer sehr grossen aktiven Masse der Schwefelsäure, derartige schwefelsäurereiche Verbindungen in hohem Masse begünstigt sind. Die Leitfähigkeit gibt dann nicht ein Bild für die Dissociation des einfachen Sulfates, sondern für den elektrolytischen Zerfall jener Anlagerungsverbindungen. Da aber die Zusammensetzung der Associationsprodukte mit veränderter aktiver Masse der Schwefelsäure, also bei veränderter Verdünnung der Lösung variiert, so lässt sich wohl verstehen, dass die Leitfähigkeit ganz anders verläuft, wie in wässerigen Lösungen. Es spielen sich zwei Vorgänge nebeneinander ab, Association im chemischen Sinne und Dissociation im elektrolytischem Sinne. Die letztere steigert die Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, die erste aber wirkt der Verdünnung entgegen, indem sie das Verdünnungsmittel verbraucht. Beim Kaliumsulfat bedeutet die konstante Molekularleitfähigkeit nichts anderes, als dass die Association die Wirkung der mit der Verdünnung wachsenden Dissociation gerade aufhebt. Die Erscheinung ist also rein zufällig. Dieselben Vorstellungen erklären auch das Auftreten eines Leitfähigkeitsminimums beim Rubidiumsulfat und die häufig beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung.

Bei Lösungen in flüssigen Halogenwasserstoffsäuren haben Steele[1])

[1]) Steele, Mc Intosh, Archibald, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **205**, 99 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 130 (1906).

und seine Mitarbeiter ebenfalls einen anomalen Leitfähigkeitsverlauf beobachtet, und sie haben analoge Associationsprodukte zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoffen isoliert. Ihre Erklärung für die Abweichungen des Leitfähigkeitsverlaufes von dem in wässerigen Lösungen beruhen im wesentlichen auf denselben Annahmen, die hier gemacht worden sind. Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden also durch die ausserordentlich exakten Untersuchungen Steeles gestützt. Einen Fall konstanter Molarleitfähigkeit bringt übrigens auch Boutry[1]), der Associationsprodukte der Salpetersäure mit Alkalinitraten ($KNO_3$, $2HNO_3$) isolierte und fand, dass in einem allerdings sehr geringen Konzentrationsintervall die spezifische Leitfähigkeit der Nitrate in Salpetersäure der Konzentration proportional war.

Auch in wässerigen Lösungen kennt man Associationen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Aber solche Associationen machen sich erst bei sehr grossen Konzentrationen bemerkbar, während sie schon bei recht verdünnten Lösungen in Schwefelsäure deutlich hervortreten. Den Grund hierfür kann man vielleicht in der ausserordentlich grossen Verschiedenheit des Molekularzustandes dieser beiden Lösungsmittel suchen. Der Associationsfaktor des Wassers ist 3·7, der der Schwefelsäure 32[2]). Auch die gewöhnliche Art der Konzentrationsberechnung hat zur Folge, dass Associationserscheinungen in wässerigen Lösungen erst in viel konzentriertern Lösungen numerisch hervortreten. Nach unserer Rechnungsweise kommen auf 1 Mol des gelösten Stoffes in der normalen wässerigen Lösung 55·6 Mole Wasser, in der Schwefelsäurelösung dagegen nur 19·2 Mole $H_2SO_4$. Die aktive Masse des Lösungsmittels ist also im Wasser bei rechnerisch gleichen Konzentrationen dreimal so gross, als in der Schwefelsäure, und daher ist, gleiche chemische Beziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorausgesetzt, in bezug auf die Komplexbildung eine wässerige Lösung dreimal so verdünnt, als eine Lösung in Schwefelsäure. Selbstverständlich ist die Voraussetzung einer gleichen chemischen Beziehung unzulässig, denn diese Beziehung ist es ja gerade, die den Grad der Association bestimmt. Da wir aber über sie nichts Quantitatives aussagen können, ist eine rechnerische Behandlung der hier angegebenen Messungsresultate nicht möglich.

Die Löslichkeitsversuche ergeben beträchtliche Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalisulfate, Schwerlöslichkeit der übrigen Metallsulfate. Die Erdalkalisulfate, deren Löslichkeit im Wasser mit steigendem Mole-

[1]) Compt. rend. **106**, 595 (1888).

[2]) Ramsay, Aston, Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894).

kulargewicht abnimmt, nimmt in der Schwefelsäure in umgekehrter Reihenfolge zu.

Ob man die Lösung der Erdalkalien ebenso wie die der Alkalien als unterkühlte Schmelzen auffassen kann, ist nicht sicher zu entscheiden.

**Zusammenfassung.**

1. Mit Hilfe einer neuen Anordnung wurde die Veränderung der Molekularleitfähigkeit einiger Salze und Säuren bei veränderter Konzentration in absoluter Schwefelsäure bei völligem Wasserausschluss gemessen.

2. Es zeigte sich dabei, dass die Molekularfähigkeit nicht wie in wässerigen Lösungen mit steigender Konzentration regelmässig abnimmt, sondern, je nach der Beschaffenheit des gelösten Stoffes, abnehmen, zunehmen oder unverändert bleiben kann.

3. Löslichkeitsversuche an Alkali-, Erdalkali und andern Metallsulfaten zeigten, dass nur Alkali- und Erdalkalisulfate ausserordentlich leicht löslich sind, und dass sie Verbindungen mit Schwefelsäure bilden, die zum Teil isoliert werden konnten.

4. Einige Potentialmessungen wurden vorgenommen, und die innere Reibung der absoluten Schwefelsäure wurde gemessen.

5. Es wurde versucht, eine Erklärung für den anomalen Leitfähigkeitsverlauf auf Grund der Komplexbildung zu geben.

Die vorliegenden Versuche wurden im Sommer 1906 im Chemischen Laboratorim der Universität Leipzig begonnen und im Sommer 1907 im Universitätslaboratorium zu Breslau abgeschlossen. Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Hantzsch und Herrn Professor Abegg, von denen der erstere die Anregung zu der Arbeit gegeben hat, spreche ich für Rat und Förderung meinen herzlichen Dank aus. Ebenso auch Herrn Dr. Sackur für seine freundschaftliche Unterstützung.

Hannover.

# Optische Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren.

Von

**A. Hantzsch.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 10.)

Wie das optische Verhalten der Chlorplatinsäure[1]), der Permangansäure, der Chromsäure und ihrer Salze[2]), sowie das der Kupfertetramminverbindungen[3]) gezeigt hat, verändern sich farbige Säuren, Salze und Basen optisch nicht oder nur sehr wenig, solange ihre farbigen Anionen und Kationen $PtCl_6''$, $MnO_4'$, $CrO_4''$, $Cr_2O_7''$, $Cu(NH_3)_4''$ u. a. chemisch unverändert bleiben. Diese aus den Metallen durch koordinative Bindung von vier oder sechs Atomen, bzw. Molekülen gebildeten Komplexe sind also die wahren Chromophore, die durch Ionisation gar nicht[4]) und durch verschiedene Lösungsmittel nur sehr wenig optisch verändert werden. Denn Verbindungen wie $PtCl_6H_2$, $PtCl_6Na_2$, $MnO_4K$, $MnO_4H$, $CrO_4K_2$, $Cr_2O_7K_2$, $Cu(NH_3)_4SO_4$, $Cu(NH_3)_4(OH_2)_2$ bilden eben im Gegensatz zu Salzen wie $CuCl_2$, $CuSO_4$, $CoCl_2$ u. a. nicht erst durch Vereinigung mit dem Lösungsmittel die in Lösung als Ionen vorhandenen farbigen Komplexe wie $Cu(OH_2)_4$, $Cu(NH_3)_4$, $Co(OH_2)_6$, sondern enthalten die als Ionen chemisch unverändert auftretenden Komplexe bereits präformiert. Somit verändern sich farbige Salze optisch nur dann erheblich, wenn sich ihre Chromophore, die farbigen Komplexe, verändern.

Der Satz von der optischen Konstanz farbiger Komplexe wird natürlich nur annähernd gelten; auch die obigen Komplexe werden nicht absolut gesättigt und danach auch nicht optisch absolut unveränderlich sein; die Veränderlichkeit wird aber im Gegensatz zu der grossen op-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1216 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 367 (1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4328 (1908).

[4]) Die optische Identität undissociierter farbiger Komplexsalze mit ihren Ionen ist inzwischen auch von N. Bjerrum (Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 1451) bestätigt worden.

tischen Veränderung durch chemische Änderung der Komplexe von anderer, viel geringerer Grösse sein.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind einige der oben genannten Salze und Säuren in Lösung optisch noch genauer untersucht und auch andere farbige komplexe Verbindungen in nichtwässerigen und nichtdissociierenden Medien studiert worden; sodann wurde der Einfluss der Temperatur und schliesslich, obgleich mit wenig Erfolg, der des Aggregatzustandes durch optische Untersuchung fester farbiger Salze ermittelt. Chemische Veränderungen der Komplexe, z. B. des Monochromatkomplexes $CrO_4$ in rein wässeriger Lösung und des Chlorplatinkomplexes $PtCl_6$ in alkalischer Lösung, wurden durch geeignete chemische Veränderung der Lösungsmittel (Alkalisieren oder Ansäuern) möglichst kompensiert. Auch wurden alle Lösungen zur Erzielung möglichst grosser Genauigkeit stets durch Wägung frisch bereitet, also nie durch Verdünnung auseinander abgeleitet, und, wenigstens bei Unstimmigkeit von Beers Gesetz, mit kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Endlich konnten alle Lösungen bei mittlerer Temperatur (17 bis 20°) miteinander verglichen werden, da zufolge der später folgenden Bestimmungen bei höherer Temperatur (70 bis 100°) die optischen Temperaturkoeffizienten sehr gering sind.

Zur Methode sei bemerkt, dass Abweichungen von Beers Gesetz nicht nur, wie bisher, durch Veränderlichkeit der mit Martens-Grünbaums Spektralphotometer bestimmten Molekularextinktionen nachgewiesen wurden, sondern auch durch die photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektren im Ultraviolett mittels des Eisenspektrums; die Ungültigkeit von Beers Gesetz gab sich dann dadurch zu erkennen, dass Lösungen von verschiedener Konzentration in entsprechenden Schichtdicken verschieden stark absorbierten. Genaueres wird in den einzelnen Fällen angeführt werden.

### Chlorplatinsäure und ihre Salze, $PtCl_6(H, Me)_2$.

Dass sich die Alkalisalze und die Säure, sowie die Ionen $PtCl_6$ in Wasser und Alkohollösung optisch nur wenig unterscheiden, bestätigen die folgenden neu aufgenommenen Absorptionskurven auf Fig. I, die im Ultraviolett mit den früher ermittelten fast zusammenfallen, aber im sichtbaren Spektralgebiet mittels eines Gitterspektrographen zum Teil noch weiter nach dem Rot hin verfolgt werden konnten.

Dass die sehr geringe Veränderlichkeit der Molekularextinktionen hiermit übereinstimmt, haben bereits die Messungen von R. Clark[1]) er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1216 (1908).

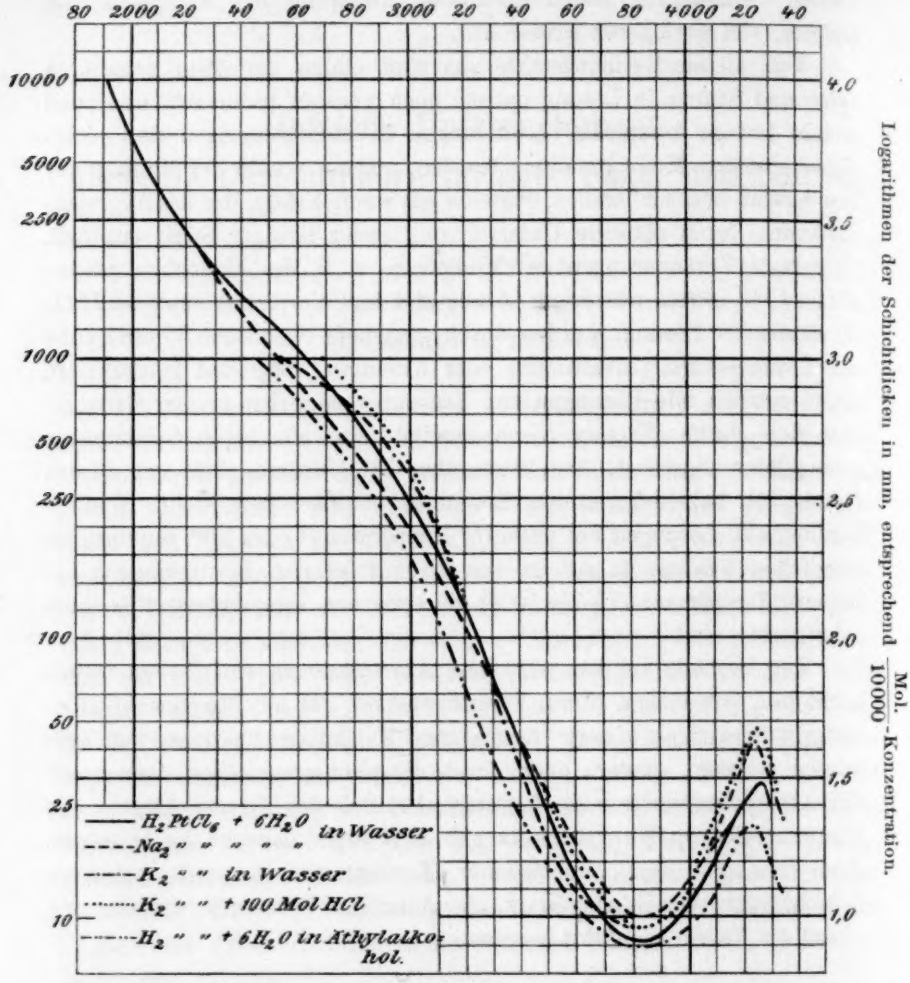



Fig. I.

geben. Die von verschiedenen Beobachtern kontrollierten Messungen führten zwar auch zu konstanten, aber etwas kleinern Werten, die zweifellos richtiger sind. So fand z. B. Clark für die blaue *Hg*-Linie $\lambda = 436$ im Mittel M. E. = 44, während sie tatsächlich nur den Wert von etwa 40 besitzt.

| | $v = 10$ | $v = 50$ | $v = 100$ | $v = 250$ | $v = 500$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $PtCl_6H_2$ in $H_2O$ | 40·6 | 40·8 | 40·2 | 41·5 | — |
| $PtCl_6Na_2$ „ „ | 40·6 | 39·7 | 39·9 | 40·3 | — |
| $PtCl_6H_2$ „ Alkohol | — | — | 38·5 | — | 37·8 |
| $PtCl_6Na_2$ „ „ | — | 39·2 | 40·8 | — | — |

Die etwas kleinern Werte der Alkohollösungen sind durch eine beginnende Zersetzung veranlasst; denn sie gehen mit der Zeit immer stärker zurück, während dann Aldehyd auftritt, und aus der Natriumsalzlösung Kochsalz ausgeschieden wird.

Die optische Analyse hat übrigens erkennen lassen, dass selbst sehr gut kristallisierte Handelspräparate bisweilen nicht ganz rein sind. So fehlte bei einem Kahlbaumschen Natriumplatinchlorid das charakteristische Ultraviolettband, das erst bei dem daraus dargestellten Kaliumsalz wieder auftrat. Zweifellos sind derartige Präparate durch sauerstoffhaltige Komplexsalze, z. B. $(Pt^{Cl_5}_{OH})Na_2$ verunreinigt, da bekanntlich das komplexe Anion $PtCl_6$ durch Alkalien, also beim nicht ganz vorsichtigen Neutralisieren, bzw. Eindampfen von Chlorplatinsäure mit Natron leicht etwas Chlor gegen Hydroxyl oder Sauerstoff austauscht[1]). Dies wurde auch dadurch bestätigt, dass das Band der Chlorplatinsäure beim Alkalisieren konzentrierterer Lösungen flacher wurde und manchmal sogar verschwand, aber beim Wiederansäuern mit konzentrierter Salzsäure wieder auftrat, während es bei Wiederholung derselben Operationen in verdünnten Lösungen bestehen blieb.

### Chromsäure- und Chromatlösungen.

Die von R. Clark[2]) ermittelten Absorptionskurven im Ultraviolett wurden durch Aufnahme im sichtbaren Spektrum mit einem Gitterapparat vervollständigt und insofern korrigiert, als gemäss der folgenden Fig. II sich Chromat- und Bichromatkurven im Blaugrün kreuzen. In dieser Figur sind die später zu behandelnden kleinen Abweichungen von Beers Gesetz nicht berücksichtigt, also die geringen Differenzen der an verschieden verdünnten Lösungen ermittelten Kurven ausgeglichen.

Wie man sieht, sind alkalische Lösungen, die also nur den Komplex $CrO_4$ enthalten, von angesäuerten Lösungen, die fast nur den Komplex $Cr_2O_7$ enthalten (siehe später), optisch am stärksten verschieden. Rein wässerige Lösungen des gelben Monochromates (Fig. 2, Vollkurve I) weichen von alkalisierten Lösungen etwas im Sinne der angesäuerten Lösung ab; dadurch wird das optisch bereits früher ermittelte Resultat bestätigt, dass in rein wässerigen Monochromatlösungen ausser $CrO_4$ etwas $Cr_2O_7$ vorhanden ist. Einen geringen Unterschied vermag auch das Auge bereits wahrzunehmen; denn wässerige Monochromatlösungen besitzen einen Stich ins Orange und werden erst beim Alkalisieren

[1]) A. Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 445 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 367 (1908).

grünlichgelb, während umgekehrt wässerige Bichromatlösungen beim Ansäuern noch etwas dunkler orange werden.

Die von Dr. Chr. Hansen bestimmten Molekularextinktionen weichen von den von Rob. H. Clark gefundenen Werten meist mehr oder minder ab. Es mag hier die Konstatierung der Tatsache genügen, dass die betreffenden abweichenden Messungen Clarks unrichtig sein müssen, da die hier mitgeteilten Messungen wiederholt von verschiedenen Mitarbeitern kontrolliert worden sind und innerhalb der Versuchsfehler sehr gut übereinstimmen.

Am geeignetsten liessen sich alle Lösungen mit der blauen Quecksilberlinie $\lambda = 436$ vergleichen, die deshalb vorwiegend benutzt wurde. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Molekularextinktionen auf diese Linie und auf die Temperatur 18 bis 20°.

Monochromatlösungen.

| $v$ | $d$ in cm | $CrO_4K_2$ in $KOH$ M. E. | $CrO_4K_2$ in $H_2O$ M. E. |
|---|---|---|---|
| 50 | 0·10 | 315 | 304 |
| 100 | 0·20 | 315 | 304 |
| 250 | 0·50 | 315 | 300 306 |
| | | | 300 296 |
| 500 | 1·00 | 317 318 | 309 301 |
| | | 315 317 | 309 310 |
| 1000 | 2·00 | 309 312 | 303 301 |
| 2000 | 5·00 | 313 311 | 287 289 |
| 5000 | 12·00 | 315 | 259 257 |
| 10000 | 24·00 | — | 259 |

Wie man sieht, bleiben alkalische Monochromatlösungen bei genügendem Überschuss an Alkali bei allen Konzentrationen konstant, wozu selbst für sehr verdünnte Lösungen etwa 20 Mole Base auf 1 Mol Salz genügen: sie enthalten dann nur den Komplex $CrO_4$, dessen Farbe also vom Dissociationsgrade ganz unabhängig ist. Die rein wässerigen Lösungen zeigen etwas kleinere, mit abnehmender Konzentration abnehmende Werte, die sich den gleich zu behandelnden Dichromatlösungen nähern und daher anzeigen, dass eine wässerige Monochromatlösung bereits etwas Dichromat enthält.

Diese Zersetzung:

$$2\,CrO_4K_2 \xrightarrow{n\,H_2O} Cr_2O_7K_2 + 2\,KOH$$

nimmt natürlich mit steigender Verdünnung zu und mit steigender Menge des freien Alkalis ab, um schon bei nicht zu grossem Überschuss des letztern praktisch gleich Null zu werden. Abgesehen hier-

von, wird die Zersetzung in sehr verdünnten Lösungen durch den kaum vermeidlichen Kohlensäuregehalt des Wassers begünstigt, wie das starke Fallen der Molekularextinktionen von etwa $v = 1000$ ab anzeigt.

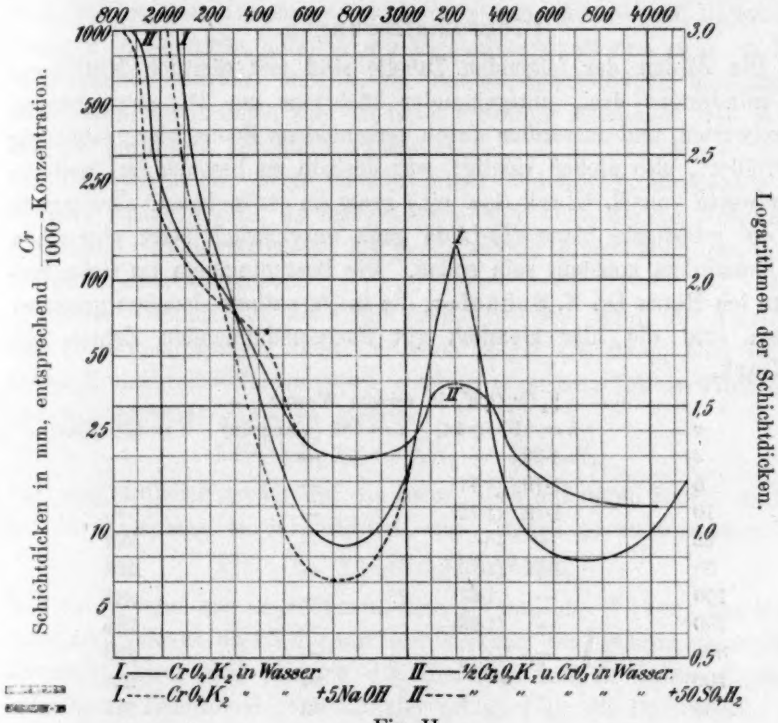



Fig. II.

Auch die Einwirkung schwacher Säuren auf Monochromatlösungen lässt sich optisch in demselben Sinne verfolgen. Mit Zunahme der Konzentration und der Stärke der Säure nähert sich der optische Zustand dem der Dichromatlösungen. So verwandeln sich genügend verdünnte Monochromatlösungen schon beim Sättigen mit Kohlensäure ($K = 3{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$) fast vollständig in Dichromatlösungen.

| $v$ | $CrO_4K_2$ in $H_2O$ | Mit $CO_2$ gesättigt | $\frac{1}{2}Cr_2O_7K_2$ in $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| 1000 | 301 | 228 | 229 |
| 5000 | 258 | 229 | 222 |

Die viel schwächere Borsäure ($K = 1{\cdot}7 \,.\, 10^{-9}$) lässt dagegen selbst bei grossem Überschuss den Dichromatwert nicht völlig erreichen.

| | $CrO_4K_2$ in $H_2O$ | Dazu 50 Mol $BO_3H_3$ | $Cr_2O_7K_2$ in $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| M. E. bei $v = 100$ | 304 | 265 | 247 |

Zweifellos würde sich auf Grund derartiger Veränderungen von Chromatlösungen eine optische Methode zur Bestimmung der Stärke schwacher und besonders sehr schwacher Säuren ausbilden lassen.

## Dichromatlösungen.

Die Zahlen der folgenden Tabelle sind fast sämtlich Mittelwerte aus mindestens drei, untereinander höchstens um 3% abweichenden Einzelwerten, und ausserdem durch verschiedene Beobachter unabhängig kontrolliert, also sicher richtig; was deshalb zu betonen ist, weil die Mittelwerte von R. Clark (loc. cit.) zwar im Grün kaum, aber gerade für die günstigste blaue *Hg*-Linie ganz unerklärlich stark abweichen und ausserdem konstant sein sollen. Die Bestimmungen im Grün verdanke ich Herrn Dr. K. Schaefer, die in Parenthese daneben gesetzten Zahlen sind die hier ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen von R. Clark.

$\frac{1}{2}Cr_2O_7K_2$ in reinem Wasser.

| $v$ | $\lambda = 546$ (grün) | | $\lambda = 486$ (blaugrün) | $\lambda = 436$ (blau) |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 1·82 | | — | — |
| 5 | 1·79 | (1·71) | — | — |
| 10 | 1·79 | (1·73) | — | — |
| 25 | — | — | — | 257 |
| 50 | 1·71 | (1·70) | — | 253 |
| 100 | — | (1·67) | — | 247 |
| 200 | — | (1·66) | — | 235 |
| 300 | — | | — | 229 |
| 500 | — | | 84 | 228 |
| 1000 | — | | 83 | 227 |
| 2000 | — | | — | 224 |
| 5000 | — | | — | 222 |
| 10000 | — | | — | 222 |

Wie man sieht, fallen die Werte ganz regelmässig mit fallender und steigender Verdünnung, aber sehr langsam und vor allem nicht annähernd proportional der Zunahme des Dissociationsgrades. Da nun nach den folgenden Versuchen die Molekularextinktionen auch in wässerigen Chromsäurelösungen und in schwefelsauren Dichromatlösungen sich trotz ihres verschiedenen Dissociationsgrades mit der Verdünnung ganz ebenso verändern, so darf man daraus schliessen, dass dieser Abfall nicht auf einer optischen Verschiedenheit des Dichromations vom undissociierten Salze beruht, sondern auf eine chemische Veränderung des Dichromatkomplexes zurückzuführen ist.

Als solche käme zuerst in Betracht die zufolge der sauren Reaktion der Bichromatlösungen anzunehmende, sehr geringe Spaltung in saures

Monochromat: $Cr_2O_7K_2 \xrightarrow{nH_2O} 2\,CrO_4KH$. Aber obgleich diese Spaltung mit zunehmender Verdünnung zunehmen muss, so kann sie doch nicht, wie früher angenommen, die Ursache der optischen Änderung sein; denn infolge der Kreuzung der Kurven von Mono- und Dichromatlösungen in Blaugrün müssten die Molekularextinktionen zwar im Blau nicht sinken, sondern steigen, da Monochromatlösungen hier stärker absorbieren; sie müssten aber im Grün erheblich abnehmen, weil Monochromat darin fast gar nicht absorbiert.

Das Sinken der Werte ist auch nicht dem Kohlensäuregehalte des Wassers zuzuschreiben, da zufolge besonderer Versuche die Werte auch in bestem Leitfähigkeitswasser fast genau so wie in gewöhnlichem, destilliertem Wasser abnehmen.

Diese Veränderung kann nur erklärt werden durch die Annahme, dass Dichromatlösungen nicht nur nach obiger Gleichung zum Teil in saures Monochromat hydrolysiert, sondern auch zum Teil in Trichromat und Monochromat gespalten werden:

$$2\,Cr_2O_7K_2 \rightleftarrows CrO_4K_2 + Cr_3O_{10}K_2,$$

was man natürlich weder auf die Salze, noch auf deren Ionen, sondern auf die Komplexe zurückzuführen, also einfach so zu formieren hat:

$$2\,(Cr_2O_7)'' \rightleftarrows (CrO_4)'' + (Cr_3O_{10})''.$$

Man hat alsdann nur anzunehmen, dass die optische Wirkung des Monochromatkomplexes durch die stärkere Wirkung des Trichromatkomplexes überdeckt wird, wie ja auch die allerdings nur in festem Zustande isolierbaren Trichromate viel dunkler rot sind als die Dichromate. Damit stimmt überein, dass nach Fig. IV und V auch die Gesamtabsorption sich mit steigender Konzentration nach dem Rot zu verschiebt[1]).

### Saure Dichromat- und Chromtrioxydlösungen.

Lösungen von Dichromat in Essigsäure, die wegen ihrer Veränderlichkeit rasch gemessen werden müssen, sowie von Chromtrioxyd in Wasser sind von gleich verdünnten Dichromatlösungen nach den folgenden Messungen optisch nicht wesentlich verschieden. Die Chromtrioxydlösungen wurden mit einem vorzüglichen schwefelsäurefreien Präparat

[1]) Die aus obigen optischen Messungen zu folgernde partielle Spaltung von Dichromat in Monochromat und Trichromat ist aufs erfreulichste durch die während des Druckes dieser Arbeit erschienene Publikation von M. Gröger (Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 7) direkt bewiesen worden; denn danach zerfallen gewisse Dichromate, z. B. $Cr_2O_7Zn$ und $Cr_2O_7Cd$, schon beim Umkristallisieren aus wässeriger Lösung tatsächlich in Monochromate und Trichromate.

von Merck bereitet, das nach dem Trocknen über $P_2O_5$ und $BaO$ sich als 99·5 %ig erwies.

$^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in 10%iger Essigsäure. M. E. bei $v_{50}$ = 240. In $H_2O$ M. E. = 253
„ „ 5 „ „ „ „ $v_{1000}$ = 226. „ „ „ = 227
$CrO_3$ in reinem $H_2O$. M. E. bei $v_{100}$ = 242. $^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in $H_2O$. M. E. = 247
„ „ „ „ „ „ $v_{1000}$ = 222. „ „ „ „ = 227

Sehr stark saure Lösungen in wässeriger Schwefelsäure sind dagegen schon sichtbar dunkler und weichen dementsprechend optisch um so stärker von den obigen Lösungen ab, je stärker sauer sie sind, obgleich sie nach R. Clark (loc. cit. S. 373) mit neutralen Dichromatlösungen optisch fast identisch sein sollen.

$^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in $^1/_5$-norm. $SO_4H_2$. M. E. bei $v_{1000}$ = 216
„ „ normaler „ „ „ $v_{250}$ = 202
„ „ 66 %iger „ „ „ $v_{250}$ = 164

Dies weist darauf hin, dass durch Schwefelsäure noch mehr Trichromatkomplexe gebildet werden; wohl dadurch, dass das Gleichgewicht der als Säuren vorhandenen Komplexe:

$$2\,Cr_2O_7H_2 \rightleftarrows CrO_4H_2 + Cr_3O_{10}H_2$$

durch Entfernung freier Monochromsäure zugunsten der Trichromsäure verschoben wird. Dabei könnte die Monochromsäure entweder zu Di-

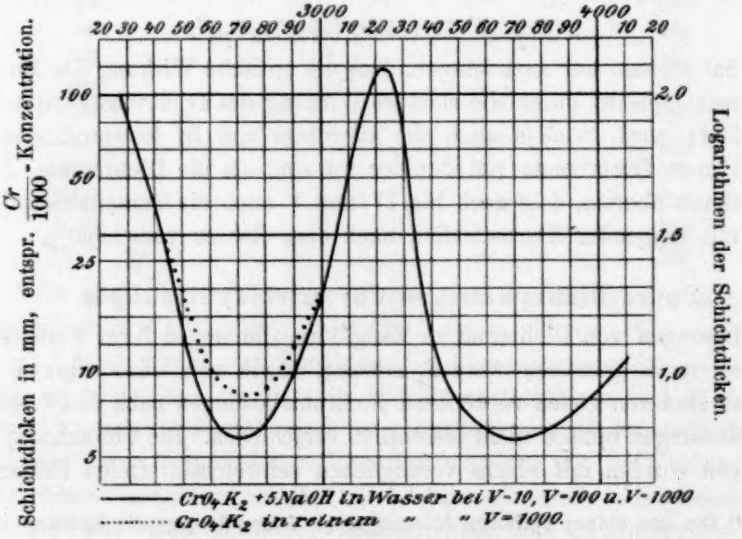



Fig. III.

oder Trichromsäure anhydrisiert oder vielleicht auch von der Schwefelsäure zu einem Chromylsulfat, bzw. einer Chromschwefelsäure, $HO.SO_2.OCrO_2OH$ gebunden werden.

Die Absorptionsspektren von Chromatlösungen bestätigen die durch die Molekularextraktionen für nur einige Linien nachgewiesenen Phänomene für das ganze Spektralgebiet.

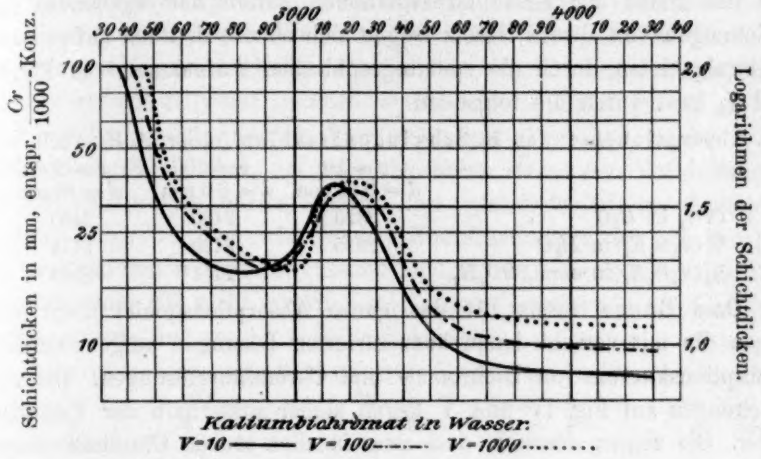



Fig. IV.

Monochromatlösungen zeigen bei genügendem Alkaliüberschuss nach Fig. III die Gültigkeit von Beers Gesetz dadurch an, dass Lösungen von $v = 10$ bis zu $v = 1000$ bei entsprechenden Schichtdicken von

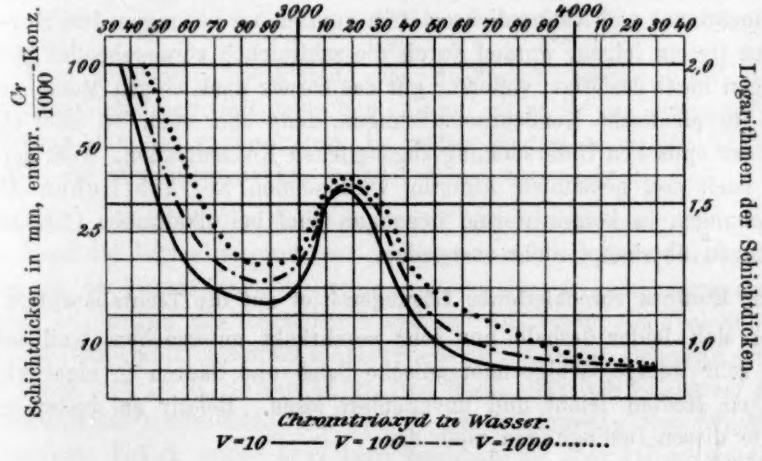



Fig. V.

0·80—80 mm völlig identische Kurven liefern; die für rein wässerige Lösung von $CrO_4K_2$ bei $v = 1000$ geltende Punktkurve auf Fig. III zeigt durch ihre geringe Abweichung von der Vollkurve in der Richtung der

Dichromatkurve auf Fig. II nur das Vorhandensein einer geringen Menge von Dichromat an.

Anders verhalten sich alle sauren Chromatlösungen. Ihre aus der Inkonstanz der Molekularextinktionen bereits hervorgehenden Abweichungen von Beers Gesetz zeigen sich ebenso deutlich auf grössern Spektralgebieten durch die spektrographischen Aufnahmen von Fig. IV und V, bzw. durch die folgenden

Absorptionsgrenzen in Schwingungszahlen (rezipr. A. E. $\times 10^7$).

| | $v = 10$ $d = 0{\cdot}80$ mm | $v = 100$ $d = 8{\cdot}0$ mm | $v = 1000$ $d = 80$ mm |
|---|---|---|---|
| $CrO_3$ in $H_2O$ | 2395 | 2430 | 2480 |
| $^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in $H_2O$ | 2395 | 2420 | 2474 |
| $^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in norm. $SO_4H_2$ | — | 2471 | 2520 |

Dass Beers Gesetz für das ganze Absorptionsgebiet nicht gilt, zeigen die mit verschiedenen konzentrierten Lösungen aufgenommenen Absorptionskurven von Dichromat- und Chromsäurelösungen. Die Abweichungen auf Fig. IV und V liegen sicher ausserhalb der Versuchsfehler. Sie zeigen deutlich, dass zwar in allen sauren Chromatlösungen ganz überwiegend der Dichromatkomplex $(Cr_2O_7)''$ enthalten ist, dass derselbe aber zu einem geringen, von der Konzentration und der $H$-Ionenkonzentration abhängigen Bruchteil anderweitig verändert, also nach obigem teilweise in $Cr_3O_{10}$ und $CrO_4$ gespalten sein muss.

Die Angaben von H. C. Jones und W. W. Strong[1]), dass Kaliummonochromat und Kaliumdichromat in verdünnten Lösungen dem Beerschen Gesetz folgen, werden durch die zahlreichen vorangehenden Messungen nicht bestätigt; vielmehr gilt das Gesetz nach obigen Messungen nur für alkalische Monochromatlösungen, dann aber auch bei jeder bisher der optischen Untersuchung zugänglichen Konzentration. Aber auch die nach den genannten Autoren vorhandenen beträchtlichen Abweichungen in konzentrierten Lösungen sind bei alkalischen Chromatlösungen überhaupt nicht vorhanden.

**Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Lichtabsorption** lässt sich leider deshalb nur sehr beschränkt untersuchen, weil sich nur sehr wenige farbige anorganische Salze und Säuren in nicht wässerigen Medien leicht und unverändert lösen. Relativ am besten genügte diesen Bedingungen noch das

Kalium-Diammintetranitrokobalt, (sog. Erdmannsches Salz) $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K.$

Aber dieses Salz ist nur äusserst schwer in optisch reinem Zustande

[1]) Physikal. Zeitschr. **10**, 499 und Chem. Zentralbl. 1909, II, 96.

zu erhalten; seine Lösungen in allen Medien werden mehr oder minder rasch heller, zersetzen sich also allmählich und geben dementsprechend sinkende Werte der Molekularextinktionen. Daher können die von Dr. Ph. Robertson ausgeführten Messungen an einem mir von A. Werner freundlichst übergebenen Präparate, sowie die Kontrollwerte Dr. Chr. Hansens mit verschiedenen Proben von frisch dargestelltem Salze (Mittelwerte aus teilweise ziemlich abweichenden Zahlen) nicht als absolut richtig, sondern nur als Vergleichswerte angesehen werden. Als solche genügen sie aber, um noch deutlicher als an den Verbindungen der Chlorplatinsäure nachzuweisen, dass gesättigte farbige Komplexe wie der obige, in dem alle (sechs) Koordinationsstellen des Metalles mit fest haftenden Gruppen besetzt sind, durch Veränderung des Dissociationgrades gar nicht merklich und durch Veränderung des Lösungsmittels optisch nur wenig verändert werden.

Molekularextinktion von Kalium-Diammintetranitrokobalt bei ca. 15°.

| $v$ | Wasser $\lambda = 546$ | Wasser $\lambda = 436$ | Methylalkohol $\lambda = 436$ | Pyridin $\lambda = 436$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 3·9 | — | — | — |
| 25 | 4·1 | — | — | — |
| 50 | 4·2 | — | — | — |
| 100 | 3·9 | — | — | — |
| 400 | 4·2 | 490 | — | — |
| 1000 | — | 500 | 530 | 520 |
| 2000 | — | 500 | 530 | 520 |
| 4000 | — | 490 | 540 | 530 |
| 10000 | — | 490 | 540 | — |

Dem geringen Unterschiede der Molekularextinktionen zwischen wässeriger und methylalkoholischer Lösung entspricht die geringe Veränderung der Absorptionskurven in beiden Medien nach Fig. VI auf S. 374, die ausserdem nahezu parallel verschoben sind.

**Einfluss der Temperatur auf die Absorption.**

Dass die Lichtabsorption der gesättigten farbigen Komplexe in Lösung von der Temperatur sehr wenig, manchmal sogar kaum messbar abhängig ist, zeigen die folgenden Versuche. Die bisher noch nicht bei höherer Temperatur bestimmten Absorptionskurven lassen sich sehr exakt mit einem von Dr. K. Schaefer konstruierten, elektrisch heizbaren Absorptionsgefäss[1]) ermitteln. Der durch die Ausdehnung des Wassers verursachte Fehler wurde zwar berücksichtigt, hat aber keinen wesentlichen Einfluss, da die Volumenkorrektur weniger als 0·5 % beträgt. Jede bei höherer Temperatur gemessene Lösung wurde vorher und sodann wieder

[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie VIII, Heft 7 oder 8; wird erst demnächst erscheinen.

nach dem Abkühlen auch bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Natürlich wurden nur die Werte solcher Lösungen benutzt, die alsdann unverändert geblieben waren, die sich also beim Erhitzen nicht durch Auflösen farbiger Verunreinigungen von den Gefässdichtungen oder durch Zersetzung des Salzes optisch verändert hatten.

Untersucht wurden Chlorplatinsäure und ihre Salze, Chromatlösungen, Kaliumpermanganat, Kaliumferrocyanid, Kaliumdiammintetranitrokobalt, Kupfervitriol und Kupferperchlorat.

Kaliumpermanganat bleibt wie in verschiedenen Lösungsmitteln[1]) (Wasser, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin, konz. Schwefelsäure), so auch bei verschiedenen Temperaturen optisch fast unverändert. Dies wurde durch die sehr geringe Verschiebung der bekannten fünf charakteristischen Bänder im Spektroskop mit Dr. K. Schaefers Heizapparat erwiesen. Die Zahlen bedeuten Wellenlängen und sind Mittelwerte aus zwei gut untereinander stimmenden, unabhängigen Versuchsreihen:

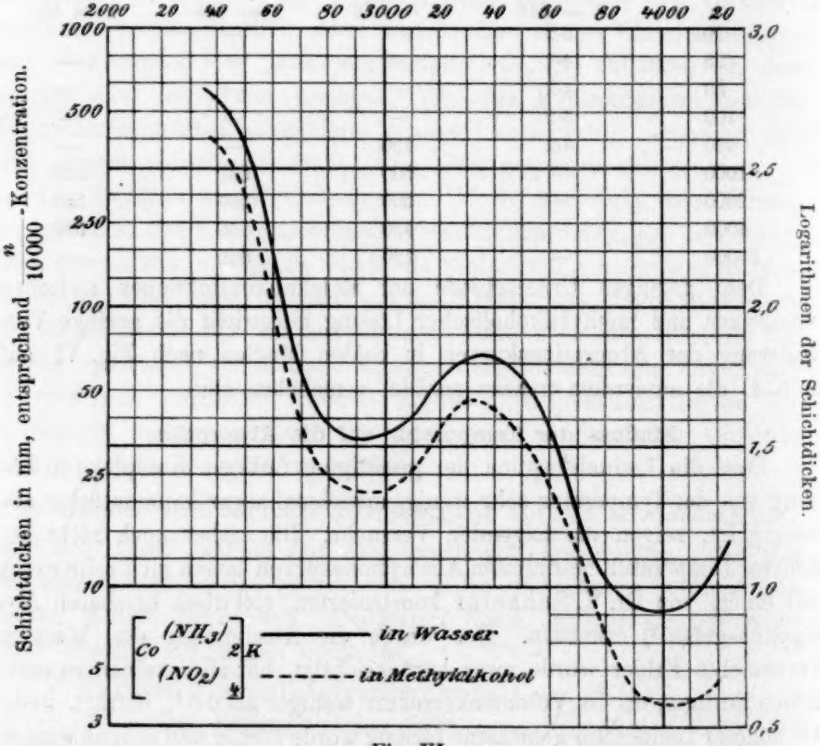



Fig. VI.

[1]) A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 377 (1908).

Kaliumpermanganat $v = 1000$.

| | 1. Band | 2. Band | 3. Band | 4. Band | 5. Band |
|---|---|---|---|---|---|
| 20° | 578·2—564·9 | 553·2—540·8 | 531·0—518·6 | 511·0—500·2 | 491·6—483·8 |
| 80° | 576·8—566·9 | 554·8—542·9 | 532·8—520·0 | 513·5—499·0 | 492·4—484·0 |
| | Mitte der verschiedenen Banden. | | | | |
| 20° | 571·5 | 547·0 | 524·8 | 505·6 | 487·7 |
| 80° | 571·8 | 548·9 | 526·4 | 506·3 | 488·4 |

Hierdurch wird auch die Richtigkeit der Messungen von Hartley und Hiebendaal[1]) gegenüber den gegenteiligen Angaben anderer Autoren[2]) bestätigt.

Auch das Kaliumdiammintetranitrokobalt scheint sich analog zu verhalten. Die meisten Lösungen zersetzen sich freilich bei höherer Temperatur rasch; doch gelang es wenigstens, die relativ beständigste Pyridinlösung bei 70° zu untersuchen.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K$ in Pyridin bei 20° für $\lambda = 436$. M. E. = 523 (Mittel).

„ „ „ „ 70° „ $\lambda = 436$. M. E. = 520 (Mittel).

Endlich besitzen auch sämtliche Chromatlösungen sehr kleine optische Temperaturkoeffizienten. Gemessen wurde mit der blauen *Hg*-Linie $\lambda = 436$.

Für Kaliummonochromat gilt das sowohl in rein wässeriger, als auch in alkalischer Lösung:

| | |
|---|---|
| In $H_2O$ bei $v = 1000$. M. E. bei 20° = 309 | In $^1/_{10}$-n. *NaOH*. M. E. bei 20° = 315 |
| „ „ „ $v = 1000$. „ „ 100° = 334 | „ „ „ „ „ 90° = 322 |
| | „ „ „ „ „ 99° = 341 |

Kaliumdichromat wird in wässeriger und auch in stark saurer Lösung optisch noch weniger von der Temperatur beeinflusst. Die Werte für $\lambda = 436$ haben hier die Tendenz, etwas zu fallen, während sie bei Monochromatlösungen etwas steigen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^1/_2$ $Cr_2O_7K_2$ in Wasser | $v = 750$. | M. E. bei 20° = 229; | M. E. bei 98° = 215 |
| „ „ „ | „ | „ „ = 233: | „ „ „ = 221 |
| | $v = 1000$. | „ „ = 227; | „ „ „ = 223 |
| $^1/_2 Cr_2O_7K_2$ in $^1/_5$-n. $SO_4H_2$. | $v = 1000$. | M. E. bei 20° = 216; | M. E. bei 98° = 209 |

Chlorplatinsäure und Kaliumplatinchlorid werden in rein wässeriger Lösung beim längern Erhitzen etwas zersetzt, da sie nach dem Erkalten optisch etwas verändert waren. Die Zersetzung des Komplexes erfolgt wohl im Sinne der Gleichung:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, 104 (1892).

[2]) Kayser, Spektroskopie 3, 102—103.

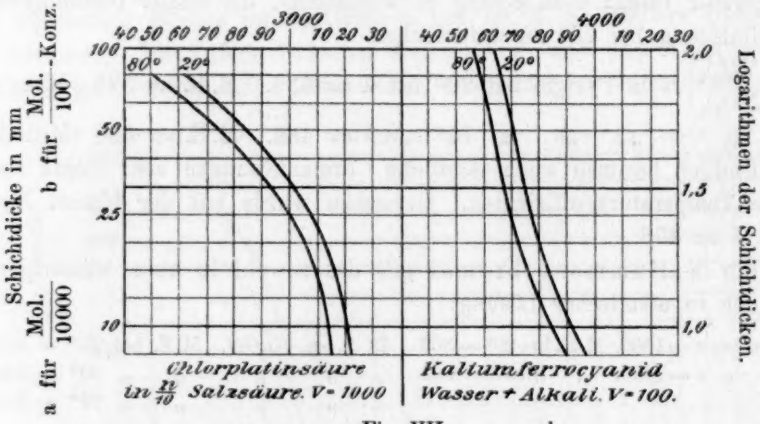
$$(PtCl_6)'' + HOH \rightarrow \left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\OH\end{matrix}\right)'' + HCl,$$

da sie in salzsaurer Lösung nicht stattfindet.

Die Absorption der Lösungen ($PtCl_6H_2 + nHCl$) nimmt nach Fig. VIIa beim Erhitzen etwas zu; die Kurve verschiebt sich fast parallel nach dem Rot hin. Entsprechend wachsen die Mol. Extinktionen im sichtbaren Gebiet, obgleich dies nach R. Clark nicht der Fall sein soll.

| | 20° | 100° | 20° |
|---|---|---|---|
| $PtCl_6H_2$ bei $v = 100$ für $\lambda = 436$: | 39·2 | 56 | 40·5 |

Ferrocyankalium, das nur schwach allgemein absorbiert, verhält sich nach Fig. VIIb ganz ähnlich; das Spektrum wird mit stei-




a Fig. VII. b

gender Temperatur ebenfalls ein wenig nach dem Rot zu verschoben. Die erhitzte Lösung gibt aber nur dann bei gewöhnlicher Temperatur wieder die ursprüngliche Kurve, wenn sie etwas Alkali enthält; rein wässerige Lösungen werden also beim Erwärmen etwas zersetzt.

Nur Kupfervitriol zeigte, wie bereits nachgewiesen worden ist[1]) und für die gelbe *Hg*-Linie $\lambda = 576$ bestätigt wurde, einen erheblich grössern Temperaturkoeffizienten, als die übrigen Salze. Dies konnte allerdings, wenigstens bei 100°, nur für angesäuerte Lösungen festgestellt werden, da sich rein wässerige Lösungen in dem für die optische Untersuchung nötigen grössern Konzentrationen beim Erhitzen (wohl durch Abscheiden von etwas basischem Salz) trüben.

$Cu(OH_2)_4SO_4, H_2O$ in ½-norm. $SO_4H_2$ für $\lambda = 576$. M. E. bei 20° = 4·35
" " " " = 5·41

[1]) Kayser, Spektroskopie Bd. III, S. 105.

Dass sich auch die Gesamtabsorption relativ stark nach dem Rot verschiebt, zeigt sich noch deutlicher auf Fig. VIII. Diese abnorm grosse Verschiebung liess vermuten, dass sie wenigstens zum Teil durch eine chemische Veränderung in der Lösung hervorgerufen sein könnte, und zwar dadurch, dass ähnlich wie in Kupferacetatlösungen die eine Acetylgruppe am Kupfer undissociiert haften bleibt, so in sauren Kupfersulfatlösungen, eine (natürlich sehr geringe Menge) des Schwefelsäurerestes mit dem Metall, etwa in Form des Komplexes $Cu\begin{matrix}(OH_2)_2\\SO_4\end{matrix}$ verbunden bliebe, bzw. durch Temperaturveränderungen gebildet oder zersetzt würde. Diese Vermutung wird dadurch wahr-

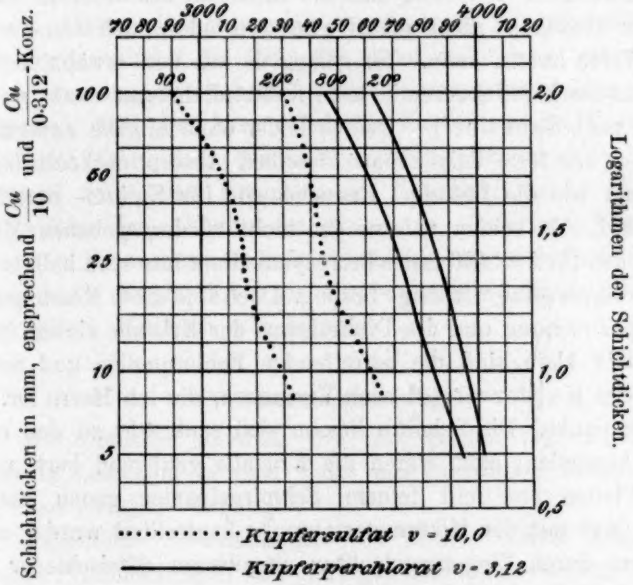



Fig. VIII.

scheinlich, dass saure Lösungen von Kupferperchlorat, die also das noch stärkere und deshalb noch leichter völlig vom Metall abdissociierende Anion $ClO_4$ enthalten, nach derselben Fig. VIII tatsächlich einen erheblich kleinern optischen Temperaturkoeffizienten besitzen, der dem der andern farbigen Salze sehr nahe kommt.

### Optische Untersuchungen von Kristallen farbiger Salze

sollten die Frage entscheiden, ob die annähernde optische Konstanz gesättigter farbiger Komplexe der in verschiedenen Medien gelösten

Salze auch bei Abwesenheit jedes Lösungsmittels, also auch für den festen Zustand gilt.

Wie sich zeigte, sind systematische Untersuchungen fester farbiger Salze sehr schwierig, und genaue Resultate häufig überhaupt nicht zu erzielen. Zu der bekannten heiklen Aufgabe, völlig klare homogene Kristalle zu züchten, kommt erschwerend hinzu, dass viele dieser Kristalle wegen ihrer Sprödigkeit oder Weichheit oder wegen ihrer geringen Haltbarkeit entweder überhaupt nicht oder doch nicht in den für die optischen Messungen erforderlichen verschiedenen Richtungen geteilt und geschliffen werden können; und was das wichtigste ist, sehr viele farbige Kristalle sind zugleich doppelbrechend und von so erheblichem Dichroismus und starker Reflexion, dass die Intensität des absorbierten Lichtes entweder überhaupt nicht scharf gemessen oder doch keine vergleichbaren Werte liefern kann. So gelang es aus den erwähnten Gründen nicht, das stark reflektierende feste Kaliumdichromat exakt zu messen, obgleich nach Sabatier[1]) — freilich leider ohne Angabe experimenteller Details — das feste Salz genau dieselben Absorptionskoeffizienten besitzen soll, wie die Lösung. Dasselbe gilt für Kalium- und Natriumferrocyanid. So schien zufolge der nicht wiedergegebenen Molekularextinktionen für $\lambda = 436$ festes Ferrocyankalium nur etwa halb so stark zu absorbieren, als seine wässerige Lösung. Doch sind diese Messungen wegen der Doppelbrechung und des Dichroismus der Kristalle sicher fehlerhaft.

Relativ klein sind die betreffenden Fehlerquellen und Schwierigkeiten beim Kupfervitriol nach Versuchen, die ich Herrn Dr. F. Hilscher verdanke. Die Schnitte liessen sich senkrecht zu den optischen Achsen herstellen; auch waren die Kristalle genügend hart, um selbst dünne Platten erst mit feinem Schmirgelpapier genau parallel zu machen (was mit der Mikrometerschraube kontrolliert wurde) und dann mit einem durch Fingernagelpolitur umgebenen Sämischleder spiegelblank zu polieren.

### Fester Kupfervitriol.

| Molekularextinktion | $\lambda = 579$ (gelb) | $\lambda = 546$ (grün) | $\lambda = 436$ (blau) |
|---|---|---|---|
| I. Platte von 0·407 cm Dicke | 4·75 | 2·02 | 0·474 |
| II. Platte von 0·242 cm Dicke | 4·75 | 2·11 | 0·387 |
| Mittel | 4·75 | 2·07 | 0·381 |

### Äquimolare Kupfervitriollösung.

Lösung von 7·75 g $CuSO_4$, $5H_2O$ in 100 ccm angesäuertem Wasser entspricht in einer Schichtdicke von 12 cm der Platte von 0·407 cm Dicke. Erstere ergab:

[1]) Compt. rend. **103**, 49 (1886).

| Molekularextinktion | $\lambda = 579$ | $\lambda = 546$ | $\lambda = 436$ |
|---|---|---|---|
| | 4·53 | 1·83 | 0·405 |
| Die Differenzen zwischen festem und gelöstem Salz | + 0·22 | + 0·24 | — 0·024 |

sind mit Rücksicht auf die grossen Versuchsfehler gering genug, um die optische Identität von festem und gelöstem Kupfervitriol und somit die Versuche von E. Vogel[1]) zu bestätigen.

Durch die optische Identität des festen Kupfervitriols mit wässerigen Kupfersulfatlösungen wird die Auffassung gestützt, dass der hellblaue Chromophor der wasserhaltigen Kupriverbindungen der dem Kupfertetrammin $Cu(NH_3)_4$ analoge Kupfertetraquokomplex, $Cu(OH_2)_4$ ist, dass also der feste Kupfervitriol der Formel $[Cu(OH_2)_4]SO_4H_2O$ entspricht. Denn die ausserdem noch einzig mögliche Formel des Kupferpentaquosulfates $Cu(OH_2)_5SO_4$, wird dadurch so gut wie ausgeschlossen, dass danach auch in Lösung Kupferpentaquoionen vorhanden sein mussten, dass aber bekanntlich für Kupfer nie die Koordinationszahl fünf, wohl aber zufolge der Existenz des Kupfertetrammins, $Cu(NH_3)_4$, und formell verwandter Komplexe die Koordinationszahl vier nachgewiesen worden ist. Ebenso ist danach in wässerigen Lösungen die Existenz von Kupferhexaquoionen, $Cu(OH_2)_6$, so gut wie ausgeschlossen, da dann fester Kupfervitriol als Kupferpentaquohydrat nicht mit der Lösung optisch identisch sein könnte.

## Zusammenfassung.

1. Die optische Identität des dissociierten und undissociierten Anteiles in Lösungen farbiger Salze mit gesättigten Komplexen wird durch neue Beispiele bestätigt.

2. Erhebliche Abweichungen von Beers Gesetz können durch chemische Veränderungen der farbigen Komplexe erklärt und meist auch durch Beseitigung dieser Ursachen beseitigt werden; so z. B. in Monochromatlösungen durch Alkalisieren.

3. Alkalische Chromatlösungen enthalten nur den Monochromatkomplex $(CrO_4)''$. Alle sauren Chromatlösungen (von Dichromat und freier Chromsäure in Wasser und in Säuren) enthalten zwar im wesentlichen Dichromatkomplexe $(Cr_2O_7)''$, folgen aber dem Gesetz von Beer nicht, und zwar wegen Anwesenheit wechselnder, mit zunehmender $H$-Ionenkonzentration zunehmender Mengen von Trichromatkomplexen $(Cr_3O_{10})''$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 913 (1878).

4. Verschiedene farbige Komplexe wie $CrO_4$, $Cr_2O_7$, $MnO_4$ und $Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}$ sind selbst bis 100° bei Ausschluss von Zersetzung in wässeriger Lösung optisch fast konstant; andere wie $PtCl_6$ und $Fe(CN)_6$ zeigen einen geringen und nur Kupfervitriol (vielleicht wegen Anwesenheit eines Aquo-Sulfatokomplexes) im Unterschiede zu Kupferperchlorat einen erheblichen Temperaturkoeffizienten. Überall wandert aber die Absorption, wie bereits bekannt, mit steigender Temperatur nach dem Gebiete grösserer Wellen, und zwar nahezu parallel, also viel regelmässiger, als es nach verschiedenen ältern Messungen der Fall zu sein schien.

5. Lösungsmittel vermindern die Lichtabsorption gesättigter farbiger Komplexe ebenfalls nur wenig, aber doch deutlich nachweisbar; ihr Einfluss äussert sich wie der der Temperatur in einer fast parallelen Verschiebung der Absorptionskurven.

6. Feste farbige Stoffe konnten optisch meist nicht mit ihren Lösungen verglichen werden, mit bisher einziger Ausnahme des Kupfervitriols. Hier macht die geringe optische Differenz zwischen festem und gelöstem Salz auch für ersteres die Anwesenheit des Kupfertetraquokomplexes $Cu(OH_2)_4$ und damit die Formel $Cu(OH_2)_4 . SO_4, H_2O$ wahrscheinlich.

Herrn Dr. Christian Hansen danke ich für seine ausgezeichnete und selbständige Mitwirkung bei dieser Untersuchung bestens; Herrn Dr. K. Schaefer bin ich für die freundliche Überlassung verschiedener neuer optischer Apparate umso mehr verbunden, als dieselben erst demnächst in der Zeitschrift für Photographie beschrieben werden.

# Mischkristalle oder feste Lösungen?

Von

**St. Ružička.**

(Eingegangen am 27. 1. 10.)

Nach van 't Hoffs[1]) Theorie sind Mischkristalle (isomorphe Mischungen), sowie amorphe Gemische (Gläser, Legierungen) als „feste Lösungen" aufzufassen, d. h. es soll auch Diffusion der einen Komponente in die andere möglich sein (z. B. beim Einbringen eines Kristalles in eine gefärbte Lösung), die zwar sehr langsam erfolgt, aber als Wirkung des osmotischen Druckes nach denselben Gesetzen sich vollzieht, welche für die Diffusion gasförmiger und flüssiger Gemische gelten[2]). O. Lehmann[3]) macht auf die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Diffusion im Falle gleichartiger oder wenig verschiedener Moleküle aufmerksam, weil die Verschiebungselastizität, das Charakteristikum der festen Körper, ein Wandern der Moleküle in der Richtung der abnehmenden Konzentration (Diffusion) hindern würde. Moleküle von sehr verschiedenartiger Natur können vielleicht wandern. Das Wandern von Silberionen in den regulären Jodsilberkristallen[4]) ist allerdings kein Beweis, weil diese keine Elastizitätsgrenze haben; ebensowenig folgt dies aus dem Eindringen von Natriumdampf in die Kristalle von Steinsalz wegen der ultramikroskopischen Spalten[5]). Lehmann unterwarf die Theorie der festen Lösungen einer direkten Prüfung[6]). Kristalle von Mekonsäure, welche mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbt waren, wurden längere Zeit in Petroläther eingelegt, welcher die violette Fett-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 325 (1890). Siehe dagegen Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 34 (1894).

[2]) B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 516 (1891). W. Nernst, ebenda **6**, 577 (1890); **9**, 137 (1892). G. Bruni, Über feste Lösungen, Stuttgart 1901 (Sammlung Ahrens).

[3]) Wied. Ann. **25**, 180 (1885). Molekularphysik I, S. 241, Leipzig 1888. Wied. Ann. **24**, 21 (1885); **24**, 5 (1885); **38**, 396 (1889); **51**, 65 ff. (1894). Zeitschr. f. Krist. **8**, 527 (1883). Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 157 (1894). Flüssige Kristalle, S. 154, 170 ff., Leipzig 1904.

[4]) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 18 (1885).

[5]) Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. **7**, 268 (1905).

[6]) Wied. Ann. **51**, 67 (1894).

farbe leicht löst. Weder hierdurch, noch auch durch wiederholtes Behandeln mit heissem Benzol konnte der Farbstoff aus den mikroskopisch dünnen Blättchen ausgezogen werden. Demgemäss schliesst er, es sei keine merkbare Diffusion des Farbstoffes in der festen Masse möglich. Nach W. Ostwald[1]) wäre aber dieser Versuch erst dann bindend, wenn umgekehrt beobachtet würde, dass Mekonsäure sich nach längerer Berührung mit einer Lösung der Fettfarbe in Petroläther nicht färbt.

Ich habe Ostwalds Vorschlag ausgeführt. Es wurden klare, farblose, speziell für diesen Versuch gezüchtete Kristalle von Mekonsäure (ca. 2 mm gross) und Bernsteinsäure (in Blättchen von ca. 3 mm Breite und 0·3 mm Dicke) in Probiergläschen in konzentrierte Lösungen von roter und violetter Fettfarbe in Petroläther, worin die genannten Stoffe unlöslich sind, eingelegt und darauf diese Gläschen zugeschmolzen, um das Verdampfen des Petroläthers zu verhindern. Nach fünfwöchentlichem Stehen konnte auch unter dem Mikroskop keine, auch nicht einmal eine oberflächliche Färbung der Kristalle beobachtet werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 758 (1894).

Karlsruhe, Physik. Institut der technischen Hochschule, 26. Januar 1910.

# Bücherschau.

**Anwendung elementarer Mathematik auf biologische Probleme** von H. Przibram, (Vortr. u. Aufs. über Entwicklungsmechanik der Organismen, herausgegeben von W. Roux, Heft III). 84 S. Leipzig, W. Engelmann, 1908. Preis M. 2.40.

Die Aufgabe, die sich dieses Schriftchen stellt, ist eine sehr zweckgemässe, da die mathematische Einkleidung eines jeden Problems, insofern es mit Grössen zu tun hat, den Forscher zu besonderer Schärfe des Denkens zwingt, allerdings vorausgesetzt, dass er über die erforderlichen technischen und Denkmittel sicher verfügt. Wenn es auch eine nur durch theoretische Übertreibung eines falschen metaphysischen Gedankens veranlasster Irrtum Kants war, dass in einer jeden Disziplin nur so viel wahre Wissenschaft vorhanden sei, als man darin Mathematik antreffe (er erstrebte nämlich noch eine „absolut" sichere Wissenschaft und glaubte, die Mathematik hätte diese Eigenschaft), so wird man doch sagen können, dass soweit es sich in irgend einer Wissenschaft um Grössenverhältnisse handelt, diese auch eine mathematische Fassung nötig haben.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in neun Vorträge, welche folgende Gegenstände behandeln: Einleitung. Raum. Zeit und Geschwindigkeit. Energie. Gleichgewicht. Zufall. Kombinationen. Variation und Selektion. Psychophysik und Rhythmus.

Die Durchsicht einzelner Kapitel führt zu dem Ergebnis, dass der Verfasser anscheinend nicht über eine so vollständige Sicherheit der mathematisch-physikalischen Begriffsbildung verfügt, dass man sich ihm ohne Bedenken anvertrauen könnte. So ist S. 18 der vorletzte Absatz über die Wachstumsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen, soweit er verständlich ist, falsch. Auf den folgenden Seiten werden Volumwachstum und Längenwachstum einander proportional gesetzt, was sie bei den hier angesetzten endlichen Differenzen nicht sind. Hernach kommt der Verfasser bei der Betrachtung des Würfels auf diesen Tatbestand, weiss sich aber anscheinend nicht zu helfen.

So bleibt nur zu wünschen übrig, dass er die Arbeit gemeinsam mit einem mathematischen Freunde durchgeht, um sie hernach in entsprechend verbesserter Gestalt neu herauszugeben. *W. O.*

---

## Berichtigungen.

Im 1. Heft des 72. Bandes dieser Zeitschrift sind infolge eines Versehens die beiden Abhandlungen der Herren Cohen und Kruyt in falscher Reihenfolge veröffentlicht worden. Fussnote [1]) Seite 38 soll sich auf die Arbeit von Seite 84 beziehen.

Seite 42, letzte Zeile steht: proklamieren, lies: proklamieren können.

„ 90, 4. Zeile v. u. „ Ein sehr schlagender Beleg, lies: Sehr schlagende Belege.

Am 3. April 1910 verunglückte auf einer Luftschiffahrt

# RICHARD ABEGG

im 41. Lebensjahre.

Er organisierte die Durchführung der neueren Erkenntnisse für das Gesamtgebiet der anorganischen Chemie.

# Über die Bildung, das Gleichgewicht und die Veränderungen des Kristalles im isothermen Medium.

Von

**P. Pawlow.**

(Eingegangen am 8. 2. 10.)

In frühern Abhandlungen[1]), die der Anwendung der Thermodynamik auf die Erscheinungen des Gleichgewichtes eines Kristalles mit seinem Medium gewidmet waren, betrachtete ich den Kristall als einen in seiner ganzen Masse vollständig homogenen Körper.

Der Zweck vorliegender Abhandlung ist die Untersuchung der Erscheinungen der Kristallisation und des Gleichgewichtes der Kristalle in einem solchen System, dessen einzelne Teile an den Trennungsflächen abweichende Eigenschaften besitzen.

An den Trennungsflächen zwischen verschiedenen Teilen eines solchen Systemes, z. B. an der Trennungsfläche zwischen einem Kristall und dessen Lösung wird die Homogenität der Phasen gestört, da sowohl am Kristall, wie auch an der Flüssigkeit sich eine Schicht von bestimmter Dicke bildet, die in ihren Eigenschaften verschieden ist von den homogenen Massen, die genügend weit von der Berührungsfläche entfernt sind.

Infolge des Auftretens von solchen Schichten besitzt sowohl der Kristall wie die ihn umgebende Flüssigkeit andere Energiemengen als in einem System, in dem die Oberflächen aufeinander nicht reagieren.

Den Energieunterschied (Energieüberschuss) zwischen einem System, das solche die Homogenität störende Schichten aufweist, und einem solchen, dessen einzelne Phasen bis an die Berührungsflächen vollkommen homogen sind, werde ich im Einklang mit Gibbs Flächenenergie (Oberflächenenergie) nennen.

In ähnlicher Weise werde ich den Ausdruck freie Flächenenergie gebrauchen.

Zur analytischen Untersuchung eines Systemes mit stattfindender Reaktion an den Trennungsflächen halte ich die Methode von Gibbs für die bequemste. Zwei sich berührende Phasen werde ich bis an die

[1]) Zeitschr. f. Krist. **40**, 189 (1905) und **42**, 120 (1906).

Berührungsflächen als vollständig homogen betrachten, an der Grenze aber zwischen den beiden nehme ich eine Fläche an, die einen Energieüberschuss besitzt. Unter dieser Bedingung wird sich der Ausdruck des thermodynamischen Potentials eines Systems mit an der Berührungsfläche stattfindender Reaktion vom gleichen Ausdruck eines Systems mit fehlender Reaktion um die Summe der Glieder unterscheiden, die sich auf die freie Flächenenergie der verschiedenen Teile des Systems beziehen.

In dieser Abhandlung werde ich mich nachstehender Bezeichnungen bedienen:

$\Phi$ = das thermodynamische Potential der Volumenenergie der Einheit der Masse des kristallinischen Körpers (die Funktion $Z$ bei Gibbs);

$\Phi_0$ = dasselbe Potential der geschmolzenen Masse;

$\Psi$ = die freie Volumenenergie der Einheit der Masse des kristallinischen Körpers (die Funktion $\psi$ bei Gibbs);

$\Psi_0$ = dieselbe Energie der geschmolzenen Masse;

$\Psi_a$ = die freie Energie der Lösung;

$k$ = entweder die freie Oberflächenenergie der Flächeneinheit, die für verschiedene kristallographische Flächen verschieden gross ist, oder die der Längeneinheit der Kante, die für verschiedene kristallographische Kanten ebenfalls verschieden ist; $k$ einer und derselben Fläche ist verschieden gross für die Flüssigkeiten mit verschiedenen Eigenschaften.

$s$ = die Grösse der Fläche;

$l$ = die Kantenlänge.

## II.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich zur Ableitung der möglichen Formen des Gleichgewichtes und der Kristallisation in weitem Masse Gebrauch gemacht von dem Begriff des weniger stabilen Gleichgewichtes.

Die bekannte Gleichgewichtsbedingung von Gibbs-Curie ist nur auf die stabilste Gleichgewichtsform anwendbar; sie umfasst aber weder alle möglichen Formen des Gleichgewichtes, noch die grosse Mannigfaltigkeit der Kristallisationsformen.

Wie in der Mehrzahl in der Natur verlaufender Prozesse, so auch im Prozesse der Kristallisation geht das System nicht gleich in den höchst stabilen Zustand über, sondern durchläuft eine Reihe von weniger stabilen Zuständen, wobei der Grad der Stabilität der Zwischenzustände oft ein sehr beträchtlicher ist.

Die Formen des weniger stabilen Gleichgewichtes unter den natür-

lichen kristallinischen Körpern sind sehr stark verbreitet, z. B. Zwillinge, polysynthetische und gestrichelte Kristalle, und die Anwendung des Prinzips von Gibbs-Curie auf dieselben boten die meisten Schwierigkeiten.

Die Richtung des Kristallisationsprozesses, der in der Bildung weniger stabiler Formen verläuft, bestimme ich durch das Gesetz der Umwandlungsstufen von W. Ostwald; diesem Gesetz kommt in der Ergründung des Kristallisationsprozesses, sowie dessen Produkte, eine ganz hervorragende Bedeutung zu.

## Erster Teil. Gleichgewicht des Kristalles.

### Über das Gleichgewicht der Kristallformen.

I.

Je nach den Bedingungen, denen die möglichen Änderungen eines Systemes unterworfen sind, werden von der Thermodynamik verschiedene Gleichgewichtsbedingungen aufgestellt.

Gibbs[1]), dem die Ehre der Einführung der Thermodynamik in die Kristallographie gebührt, hat die Gleichgewichtsbedingung zwischen Kristall und flüssigem Körper bestimmt für den Fall möglicher isentropischer Änderungen des Systemes. Er formulierte diese Bedingung durch $\Sigma \sigma s = \text{min.}$, wo $\sigma$ die zur Bildung der Einheit der Fläche nötige Arbeit bedeutet, die für verschiedene Flächen verschieden gross ist.

Curie[2]) hat die Aufgabe über das Gleichgewicht der Kristallform unabhängig von Gibbs gelöst, aber ebenfalls für isentropische Änderungen des Systemes, für dessen Gleichgewicht also ein Minimum der Flächenenergie des Kristalles nötig ist. Die Gleichgewichtsbedingung formulierte er in derselben Weise wie Gibbs, nämlich $\Sigma A s = \text{min.}$, wo $A$ die Arbeit bedeutet, die zur Bildung der Einheit der Trennungsfläche nötig ist.

Die Gleichgewichtsbedingung von Gibbs-Curie ermöglicht nur Ermittlung der Grösse der Kristallfläche, sagt aber nichts über die Entwicklung und Form der Fläche aus. Das kommt daher, dass sowohl Gibbs, wie auch Curie bei der Berechnung der Obenflächenenergie eines Kristalles nur den Energiebetrag der Flächen berücksichtigten; dagegen wurden die Energiebeträge der Kanten und Winkel gar nicht in Rechnung gezogen. Daher ist die von ihnen aufgestellte unvollständige Gleichgewichtsbedingung nicht ausreichend zur Charakteristik der Kristallform als Gleichgewichtsfigur.

[1]) Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, S. 376, 377.

[2]) Bullet. de la Société Minér. de France 8, 145 (1885).

Der Gedanke, dass die Kanten und Scheitelpunkte physikalisch ausgezeichnete Stellen kristallinischer Polyeder darstellen, gehört Brillouin[1]).

Unter Zugrundelegung des Begriffes der Oberflächenspannung fester Körper entwickelte Brillouin den Gedanken, dass die Oberflächenspannung auf ein und derselben Fläche sich mit der Richtung ändert, und dass die Kristallkanten beträchtliche Linienspannungen besitzen, die verschieden sind von der Flächenspannung[2]).

Wernadsky übertrug diese Vorstellungen in die Sprache der Energetik und formulierte sie so: die Oberflächenenergie eines Kristalles ist vektorial[3]), d. h. verändert sich mit der Richtung auf einer gegebenen Fläche, und die Oberflächenenergie eines kristallinischen Polyeders setzt sich zusammen aus den Energien der Flächen, Kanten und Winkel[4]).

## II.

Unter Berücksichtigung der Energien der Flächen, Kanten und Winkel werde ich die Gleichgewichtsbedingung der Kristallform für ein isothermisches System ableiten.

Bekanntlich befindet sich ein System, dessen mögliche Änderungen isothermisch und ohne Volumenänderung verlaufen, im Gleichgewicht, wenn seine freie Energie ein Minimum ist.

Bezeichnen wir durch $m$ und $m_0$ die Masse des Kristalles, bzw. der ihn umgebenden Flüssigkeit, durch $\Sigma k_0 s_0$ die freie Oberflächenenergie der Flüssigkeit an der Berührungsgrenze mit den Gefässwandungen und den andern Medien, so ist die freie Energie $\Theta$ des Systemes — Kristall + Flüssigkeit — gegeben durch:

$$\Theta = m\Psi + m_0\Psi_0 + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k + \Sigma k_0 s_0,$$

wo $\Sigma ks$ die freie Oberflächenenergie der Flächen, $\Sigma kl$ diejenige der Kanten und $\Sigma k$ die der Scheitelpunkte der polyedrischen Winkel des gegebenen Kristalles sind.

Ändert der Kristall seine Form, ohne gleichzeitig seine Masse zu ändern, so ist:

$$d\Theta = d[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k],$$

folglich lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$d[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = 0.$$

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 540 (1895).
[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 574 (1895).
[3]) Bullet. de la Société Imper. de Naturalistes de Moscou, S. 495 (1902).
[4]) Bullet. de l'Académie des Sciences 1907, S. 299.

Daraus ist ersichtlich, dass ein Kristall, der sich mit seinem Medium im stabilen Gleichgewicht befindet, der Bedingung entspricht:

$$\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k = \text{Minimum},$$

d. h. ein Kristall, der sich im stabilen Gleichgewicht mit seinem Medium befindet, hat eine solche Form, dass die freie Oberflächenenergie seiner Flächen, Kanten und Winkel ein Minimum ist.

Dank seinem Prinzip hat Curie bekanntlich eine Beziehung zwischen den Kapillaritätskonstanten der Kristallflächen und den Kantenlängen festgestellt[1]). G. Wulff hat aus dem Curieschen Prinzip eine Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen und den Kapillaritätskonstanten derselben abgeleitet[2]). Die Folgen aus dem Curieschen Prinzip verlieren aber an Wert, sobald man bei der Berechnung der gesamten Oberflächenenergie eines Kristalles auch die Energien der Kanten und Winkel berücksichtigt.

## III.

Das Minimum der freien Energie charakterisiert bekanntlich das stabile Gleichgewicht eines Systemes. Es kann aber auch Fälle weniger stabilen Gleichgewichtes geben, indem die Energie des Systemes nicht ein Minimum, sondern entweder ein relatives Maximum oder einen zwischen diesen Grenzen liegenden Wert besitzt. Diese Überlegungen werde ich bei der Ableitung der Gleichgewichtsform des Kristalles in Anwendung bringen.

Das Minimum der freien Oberflächenenergie ist die notwendige Bedingung für die Existenz der stabilsten unter den möglichen Formen des Kristalles.

Aber ausser den Kristallen mit dem Minimum der freien Oberflächenenergie können auch Kristalle von anderer Form im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit stehen, wobei die freie Oberflächenenergie kein Minimum ist. Solche Kristalle befinden sich in bezug auf die Form in einem weniger stabilen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Man darf nicht glauben, dass Kristallformen mit einem grössern Vorrat an freier Oberflächenenergie, als der stabilsten Form entspricht, nur ausnahmsweise vorkommen. Im Gegenteil, wie wir im Kapitel über Kristallisation sehen werden, treten die weniger stabilen Formen sehr oft auf, und zwar stets eher als die stabilern.

Was hier von den Gleichgewichtsformen eines isothermischen

[1]) Bullet. de la Société Minér. de France **8**, 145 (1885).
[2]) Zeitschr. f. Krist. **34**, 449 (1901).

Systemes gesagt worden ist, gilt auch für ein isentropisches. Das Prinzip von Gibbs-Curie gibt eine der möglichen Gleichgewichtsbedingungen an, bestimmt nur die stabilste Form des Kristalles. Es können aber auch andere Kristallformen mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen, die nicht durch ein Minimum der gesamten Oberflächenenergie ausgezeichnet sind. Auf solche Kristalle ist das Gibbs-Curiesche Prinzip nicht mehr anwendbar.

Die weniger stabilen Formen des Gleichgewichtes können, entsprechend den oben erfolgten Erörterungen, wie folgt formuliert werden:

$$\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k = \text{Maximum},$$

oder:

$$\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k = \text{Mittelwert}.$$

Die allgemeine analytische Lösung der Frage über das Gleichgewicht der Kristallform ist im Kapitel über das Gleichgewicht der Flächen gegeben.

Aus dem Folgenden wird ersichtlich sein, dass zu den Gleichgewichtsformen, die nicht dem Minimum der gesamten oder freien Oberflächenenergie entsprechen, zu zählen sind: Kristalle mit andern kristallographischen Flächen, als diejenigen des Kristalles mit dem Minimum der Oberflächenenergie; Kristalle, deren Flächen und Kanten zwar dieselben sind, aber eine andere Entwicklung haben, und schliesslich Zwillinge, parallele und symmetrische Verwachsungen.

**Über das Gleichgewicht des Kristalles bezüglich der Masse.**

1. Wir wollen annehmen, dass alle möglichen Änderungen des Systemes — Kristall + Flüssigkeit — isothermisch und isopiestisch verlaufen. Für den Fall einer geschmolzenen Masse wird das vollständige thermodynamische Potential $\Theta$ und dessen Änderung $d\Theta$ folgende Formen haben:

$$\Theta = m\Phi + m_0\Phi_0 + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k + \Sigma k_0 s_0,$$

$$d\Theta = dm(\Phi - \Phi_0) + d[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] + d[\Sigma k_0 s_0].$$

Daraus folgt die Gleichgewichtsbedingung für den Kristall:

$$\Phi - \Phi_0 + \frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] + \frac{d}{dm}\Sigma k_0 s_0 = 0.$$

Dieselbe Form hat auch die Gleichgewichtsbedingung für den Fall einer Lösung.

$\frac{d}{dm}\Sigma k_0 s_0$ bedeutet den Einfluss der freien Oberfläche der Flüssig-

keit, der Gefässwandung und überhaupt der mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Medien auf das Gleichgewicht.

$\frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$ bedeutet den Einfluss auf das Gleichgewicht des Kristalles, den die freie Oberflächenenergie desselben ausübt; letztere hängt vom kristallographischen Charakter der Flächen und Kanten und von der Grösse des Kristalles ab.

$\Phi_0$, bezogen auf die geschmolzene Masse, bedeutet eine bestimmte Funktion des Druckes und der Temperatur. Aus der Gleichgewichtsbedingung ist ersichtlich, dass auf die Gleichgewichtstemperatur, das ist auf die Schmelztemperatur des Kristalles, die Grösse und Form desselben, sowie die Gefässwandung von Einfluss ist.

$\Phi_0$, bezogen auf eine Lösung, bedeutet eine bestimmte Funktion der Konzentration des gelösten Stoffes. Aus der Gleichgewichtsbedingung ist ersichtlich, dass die Löslichkeit eines Kristalles von dessen Grösse und Form, sowie von der Gefässwandung abhängig ist.

Verlaufen die möglichen Änderungen eines Systems bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen, so befindet sich der Kristall im Gleichgewicht, wenn:

$$\Psi - \Psi_0 + \frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] + \frac{d}{dm}\Sigma k_0 s_0 = 0.$$

2. Hier halte ich es für angebracht, die Bedingungen des Gleichgewichtes eines Kristalles mit denjenigen seines Wachstumes und seiner Auflösung zusammenzustellen. Indem wir den Einfluss der Gefässwandung vernachlässigen, können wir die Gleichung für die Gleichgewichtsbedingung eines Kristalles schreiben:

$$\Phi_0 - \Phi = \frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k].$$

Berücksichtigt man, dass die Änderungen eines Systemes mit der Verringerung seines Potentiales erfolgen, so ist nicht schwer einzusehen, dass die Wachstumsbedingung eines Kristalles durch die Formel:

$$\Phi_0 - \Phi > \frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$$

und die Bedingung seiner Auflösung durch die Formel:

$$\Phi_0 - \Phi < \frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$$

gegeben ist.

Diese Formel werde ich im folgenden Kapitel zur Erklärung einiger

Fälle eigentümlichen Verhaltens des Kristalles in der Unmutterlauge heranziehen.

**Über das Gleichgewicht der Kristallflächen.**

1. Gibbs[1]) hat die Gleichgewichtsbedingung der Kristallfläche für den Fall möglicher isentropischer Änderung des Systemes abgeleitet.

Ich werde die Gleichgewichtsbedingung der Kristallflächen in einem isothermisch sich verändernden System betrachten. Es sei $dm$ die Stoffmenge, die sich auf irgend eine Kristallfläche, die wir mit dem Index 1 bezeichnen, ablagert. Wir wollen diesen Prozess als das Wachstum der Kristallfläche 1 bezeichnen. Die benachbarten Kristallflächen — und unter Umständen auch die Fläche 1 — erleiden dabei eine Änderung ihrer Grösse, so dass der Kristall seine freie Oberflächenenergie um die Grösse $d'[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$ ändert; das gesamte System aber erfährt die Änderung:

$$d\Theta = dm\,(\Phi - \Phi_0) + d'\,[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k].$$

Steht die Fläche 1 im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, so erfüllt der Kristall die Bedingung:

$$\Phi - \Phi_0 + \frac{d'}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = 0\,.$$

Dieselbe Form haben die Gleichgewichtsbedingungen der andern Kristallflächen, die wir mit den Indices $''$, $'''$,.... bezeichnen wollen. Also:

$$\Phi - \Phi_0 + \frac{d''}{dm}\,[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = 0\,.$$

$$\Phi - \Phi_0 + \frac{d'''}{dm}\,[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = 0\,.$$

Im Falle einer Lösung ist $\Phi_0$ eine bestimmte Funktion der Konzentration. Die Gleichgewichtsbedingung der Kristallfläche besagt, dass die Fläche bei einer bestimmten Konzentration, die die Löslichkeit der Kristallfläche charakterisiert, im Gleichgewicht mit der Lösung steht. Man darf aber nicht glauben, dass die Löslichkeit einer Kristallfläche eine spezifische Konstante derselben ist. Aus der Gleichgewichtsbedingung ist ersichtlich, dass die Grösse $\Phi_0$ und folglich die Löslichkeit der Kristallfläche 1 von der Grösse des Ausdruckes $\frac{d'}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$ abhängt, der die Änderung der Oberflächenenergie bei der Ablagerung der Masse $dm$ auf der Kristallfläche 1 bedeutet. Die Änderung der Oberflächenenergie des Kristalles, die mit

[1]) Loc. cit., S. 376.

der gewiesenen Änderung der Masse desselben zusammenhängt, ist aber vollständig durch den Charakter der benachbarten Kristallflächen und Kanten, die mit dem Wachstum der Fläche 1 ihre Grössen ändern, und durch die Grösse des Kristalles vollständig bestimmt. Werden die der Kristallfläche 1 benachbarten Flächen durch andere ersetzt, so ändert sich auch die Grösse $\frac{d'}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$, d. h. also, die Löslichkeit der Kristallfläche 1.

Ausserdem hängt die Löslichkeit der Kristallfläche noch von den Eigenschaften der Lösung, da die Oberflächenenergie der Fläche sowohl wie des gesamten Kristalles $\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$ mit der Änderung der Eigenschaften der Lösung ihren Wert ändert.

Der Umstand, dass die Löslichkeit einer Kristallfläche keineswegs konstant ist, sondern von der Form und Grösse des Kristalles abhängt, darf also nicht Wunder nehmen, da ja die Löslichkeit des Kristalles eine Funktion seiner Oberflächenenergie ist, die mit dem Charakter und Grösse der Kristallflächen und Kanten variiert (siehe über das Gleichgewicht des Kristalles bezüglich der Masse).

2. Steht der Kristall als Ganzes im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, so ist auch jede einzelne Kristallfläche für sich im Gleichgewicht. Ist die den Kristall umgebende Flüssigkeit homogen, so besitzt $\Phi_0$ in der Gleichgewichtsformel für jede einzelne Kristallfläche denselben Wert. Daher kann man die Gleichgewichtsbedingungen seiner Flächen in folgender Form ausdrücken:

$$\Phi_0 - \Phi = \frac{d'}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \frac{d''}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$$
$$= \frac{d'''}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \ldots.$$

Dies ist die allgemeinste Gleichgewichtsbedingung für die Kristallform, da sie nicht nur die Fälle umfasst, wo die Oberflächenenergie des Kristalles ein Minimum ist, sondern auch solche, wo diese Bedingung nicht zutrifft.

Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Löslichkeit einer jeden Fläche eines mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Kristalles die gleiche ist.

3. Bringt man einen Kristall, der mit seiner Mutterlauge im Gleichgewicht steht, in eine gesättigte Lösung mit andern Eigenschaften, so ändert sich seine Flächenenergie, wobei die Gleichgewichtsbedingungen für verschiedene Kristallflächen in verschiedener Weise gestört

sein mögen. Während für die einen der Ausdruck $\Phi_0 - \Phi$ grösser als $\frac{d}{dm}[\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$ geworden sein konnte, konnte er für die andern kleiner geworden oder unverändert geblieben sein. Dementsprechend werden die einen Flächen wachsen, die andern sich auflösen oder unverändert bleiben, d. h. der Kristall als Ganzes wird unter den geänderten Bedingungen nicht mehr im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit stehen.

Die bekannten Versuche und Beobachtungen von Lecocq de Boisbaudran und Gernez sind auf eben diese Änderung der Flächenenergie in einem neuen unmutterlaugischen Medium und die mit ihr verbundene Störung des Gleichgewichtes oder Löslichkeit der Kristallflächen zurückzuführen.

### Über das Gleichgewicht polysynthetischer Kristalle nicht paralleler Verwachsung.

Ähnlich wie an der Trennungsfläche zwischen Kristall und Flüssigkeit ein Überschuss an freier Energie, die sogenannte freie Oberflächenenergie auftritt, tritt auch an der Trennung zwischen zwei nichtparallelen Vektoren eines kristallinischen Körpers ein Überschuss an freier Energie, die ich freie Grenzenergie nennen will, auf. Eine derartige Energie tritt z. B. an der Verwachsungsfläche der Zwillinge auf.

Freie Grenzenergie tritt auch auf im Falle einer parallelen oder nichtparallelen Verwachsung zweier Kristalle von verschiedener chemischer Zusammensetzung oder eines Kristalles mit einem nichtkristallinischen Körper.

Die Gleichgewichtsbedingung für polysynthetische Kristalle erhält man aus den oben angeführten Gleichungen, indem man besondere auf die Grenzenergie bezügliche Grössen einführt. So z. B. gestaltet sich die Gleichwichtsbedingung für die stabilste Form nichtparalleler Verwachsungen wie folgt:

$$\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k + \Sigma' ks + \Sigma' kl + \Sigma' k = \text{Minimum},$$

wo die Zeichen $\Sigma$ auf die Oberflächenergien, $\Sigma'$ auf die Grenzenergien sich beziehen. Angenommen, eine gegebene Stoffmenge könne als Zwilling, Drilling und polysynthetischer Kristall von gleichartiger Verwachsung erscheinen. Alsdann wird die Zwillingsform die stabilste, da dabei die Summe der Flächen- und Grenzenergien die geringste ist.

## Zweiter Teil. Die Kristallisation.

### Über die thermodynamischen Bedingungen der Kristallbildung.

I.

Ich werde voraussetzen, dass die Änderungen des zu untersuchenden Systemes bei unveränderter Temperatur und Volumen verlaufen. Die hierbei gewonnenen Resultate lassen sich leicht auf ein System von konstanter Temperatur und konstantem Druck anwenden, wenn man die freie Energie $\Psi$ durch das Potential $\Phi$ ersetzt.

Laut den oben ausgesprochenen Gleichgewichtsbedingungen kann während der Kristallbildung innerhalb der Flüssigkeit die Abnahme der freien Energie, beim Übergange von dem einen System (eine Flüssigkeit) in das andere (Flüssigkeit + Kristall) ein Maximum sein; alsdann entsteht das stabilste System mit einem Minimum freier Energie. Es können sich aber auch Systeme bilden, deren freie Energie kein Minimum ist, deren Entstehung also nicht von der maximalen Abnahme der freien Energie begleitet worden ist. Solche Systeme befinden sich in einem weniger stabilen Gleichgewicht.

Fällt aus der geschmolzenen Masse $m_0$ ein Kristall oder ein System von Krystallen, deren Masse gleich $m$ ist, so ist die Abnahme der freien Energie gleich:

$$m\Psi_0 - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k].$$

Hierin ist $m\Psi_0$ die Änderung der freien Energie der Flüssigkeit und $m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$ die freie Energie der ausgeschiedenen kristallinischen Phase.

Laut dem oben Gesagten kann der Ausdruck:

$$m\Psi_0 - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$$

entweder ein Maximum oder kein Maximum sein. Diese Bedingungen charakterisieren den Gang der Kristallisation und bestimmen ihren Typus.

Erfolgt die Kristallisation aus einer Lösung, so ist die Abnahme der freien Energie gleich:

$$\Psi_a - \Psi'_a - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k].$$

Hierin charakterisiert $\Psi_a$ den ursprünglichen Zustand der Lösung, $\Psi'_a$ denjenigen nach der Ausscheidung der kristallinischen Phase. Auch hierbei kann, ähnlich wie beim Auskristallisieren der geschmolzenen Masse, der Ausdruck:

$$\Psi_a - \Psi'_a - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k]$$

entweder ein Maximum oder kein Maximum sein.

Aus den Bedingungen der Kristallisation sind nicht schwer die

Bedingungen abzuleiten, denen die kristallinische Phase selbst entsprechen muss.

In der Tat, da $m\Psi_0$ für einen gegebenen Zustand der Flüssigkeit und eine gegebene Grösse $m$ konstant ist, so folgt aus der oben angeführten Formulierung eine neue, die sich nicht mehr auf das System, sondern auf die kristallinische Phase bezieht, nämlich:

$$m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$$

ist entweder ein Minimum oder ist kein Minimum.

Das heisst, der in der Flüssigkeit sich bildende Kristall (oder System von Kristallen) kann verschiedene Mengen freier Energie besitzen.

II.

Welche Bedingungen sind es aber, die die Umwandlung eines gegebenen Systemes (Flüssigkeit) in das eine oder das andere neue System bestimmen, und gibt es irgend ein Prinzip, welches gestattet, die Reihenfolge zu bestimmen, in der die Kristalle mit verschiedenen Beträgen freier Energie in einer gegebenen Flüssigkeit auftreten?

Auf Grund zahlreicher Beobachtungen physikalischer und chemischer Erscheinungen hat W. Ostwald[1]) das Gesetz der Umwandlungsstufen entdeckt, wonach beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes ein gegebenes Gebilde nicht den beständigsten Zustand mit dem Minimum an freier Energie aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann.

Dieses Ostwaldsche Gesetz wende ich auf die Erscheinungen der Kristallbildung an und erweitere die Anwendung desselben nicht nur auf die innere freie, sondern auch auf die Oberflächen- und Grenzenergie.

Die Anwendung des Ostwaldschen Prinzips auf die Kristallisationserscheinungen erfordert eine Klassifizierung der Kristallisationsprodukte nach dem Betrage der freien Energie.

### Klassifizierung der Kristallisationsprodukte.

I.

Um die Kristallisationsprodukte nach dem Betrage der freien Energie zu klassifizieren, bediente ich mich folgender Regeln:

1. Die Menge der freien Energie ist für verschiedene Modifikationen eines polymorphen Körpers, bezogen auf die Einheit der Masse, verschieden[2]).

[1]) Lehrb. d. allg. Chemie [2], **2**, 447 u. 472 (1896—1902).

[2]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie [2] **2**, 445, 449 u. ff. (1896—1902).

2. Die Oberflächenenergie eines Kristalles ist um so grösser, je grösser die Oberfläche seiner Kristallflächen und die Länge oder die Zahl der Kanten. Dieses Prinzip folgt unmittelbar aus der Definition der Flächenenergie. Deshalb haben zwei oder mehrere Kristalle eine grössere freie Fächenenergie als ein einzelner Kristall von der gleichen Form und Masse; desgleichen ist auch die freie Flächenenergie einer parallelen polysynthetischen Verwachsung grösser als diejenige eines einzelnen Kristalles von gleicher Masse und mit den gleichen Kristallflächen.

3. Die Grenzenergie zwischen parallelen Vektoren irgend eines Körpers ist kleiner, als diejenige zwischen nichtparallelen Vektoren desselben Körpers. Dieses Prinzip folgt aus der Tatsache, dass das Wachsen eines Kristalles der stabilsten Form stets in der Weise erfolgt, dass die identischen Vektoren sich selber parallel bleiben. Siehe das Kapitel über das Wachstum der Kristalle.

Auf diesem Prinzip beruht folgendes

Theorem. Die freie Energie eines Zwillings ist grösser als die eines einfachen Kristalles von gleicher Masse und mit dem Minimum der freien Flächenenergie.

Beweis. Die freie Energie eines einfachen Kristalles besteht aus der Summe der freien innern und Oberflächenenergien. Die freie Energie eines Zwillings besteht aus der Summe der freien innern, Flächen- und Grenzenergien.

Die innern Energien eines einfachen Kristalles und die eines Zwillings sind aber einander gleich. Da die freie Flächenenergie eines einfachen Kristalles ein Minimum ist, so kann dieselbe für einen beliebig anders gestalteten Kristall, also auch für einen Zwilling, grösser, mindestens aber gleich sein.

Das dritte Glied — die Grenzenergie — befindet sich nur im Ausdruck für die Energie eines Zwillings.

Aus dem Vergleich der Summanden sehen wir, dass die freie Energie eines Kristallzwillings grösser ist als die eines einfachen Kristalles.

In derselben Weise lässt sich beweisen, dass ein Drilling eine grössere freie Energie besitzt, als ein Zwilling von gleicher Masse und gleichartiger Verwachsung.

4. Die Grenzenergie, die zwischen nichtparallelen Vektoren beim Verwachsen von zwei Stücken eines und desselben kristallinischen Stoffes auftritt, ist minder als die Summe der Flächenenergien der einzelnen Stücke.

Dieses Prinzip leite ich aus der Tatsache des Verwachsens von

Kristallen oder Bruchstücken eines Kristalles in einer gesättigten oder übersättigten Lösung: die Verwachsung verschieden orientierter Kristalle die stabilere Form darstellt. Der Beweis dieses Satzes findet sich im Kapitel: „Über das Kristallisieren in Gegenwart eines fremden Körpers."

Aus dem eben ausgesprochenen Prinzip folgt, dass die freie Energie zweier einzelner Kristalle grösser ist als diejenige des Produktes ihrer Verwachsung oder eines Zwillings derselben Masse.

## II.

1. Dank der Existenz der Flächen- und Grenzenergie können sich aus einer gegebenen Masse eines Stoffes mehrere — unter Umständen sogar sehr viele — kristallinische Systeme mit verschiedenem Gehalt an freier Energie bilden.

Betrachten wir eine Anzahl Kristalle verschiedener Form; es sei $m$ die für jeden Kristall gleich grosse Masse. Es sei ferner ein System von der gleichen Masse, aber aus $n$ kleinern Kristallen irgend einer Form. Bei gleich grosser Masse besitzen die einzelnen Kristalle, sowie das System der kleinern Kristalle gleich grosse Beträge freier innerer Energie und können nur dadurch voneinander verschieden sein, dass ihre Flächen-, bzw. Grenzenergien verschieden gross sind. Deshalb lässt sich auf Grund der oben angegebenen Regeln der Gesamtbetrag der freien Energien mit Leichtigkeit bestimmen. Zur Erläuterung dieses Gedankens will ich einige Spezialfälle betrachten.

2. Es seien gegeben: ein einfacher Kristall von der Masse $m$ mit einem Minimum freier Flächenenergie; eine parallele Verwachsung zweier Kristalle von derselben Masse; eine symmetrische Verwachsung zweier Kristalle (Zwillinge) ebenfalls von derselben Masse; zwei einzelne Kristalle, von denen jeder die Hälfte der Masse, aber die gleiche Form wie der erste Kristall besitzt; zwei Zwillinge, jeder mit der Masse $\frac{m}{2}$ und schliesslich zwei Drillinge mit der Masse $\frac{m}{2}$.

Die freie Energie dieser Kristalle ist verschieden; den geringsten Betrag an freier Energie besitzt der einzelne grosse einfache Kristall; die parallele Verwachsung besitzt einen grössern Betrag, der Zwilling einen noch grössern, dann folgen die zwei einzelnen kleinern Kristalle, dann die zwei Zwillinge, und schliesslich das Maximum freier Energie besitzen die zwei Drillinge zusammen.

3. Es seien gegeben: ein einfacher Kristall von der Masse $m$ und mit einem Minimum freier Flächenenergie und drei kleinere Kristalle, von denen jeder ein Drittel dieser Masse besitzt. Die freie Energie

des grossen Kristalles ist kleiner als die der drei kleinen zusammen. Dazwischen liegen die Energiebeträge der andern möglichen kristallinischen Systeme von gleicher Masse, und zwar in folgender zunehmender Reihenfolge: 1. der einfache Kristall; 2. eine parallele Verwachsung dreier Kristalle von zusammen gleicher Masse; 3. ein Drilling von ebenfalls gleicher Masse (symmetrische, nicht parallele Verwachsung); 4. eine parallele Verwachsung zweier Kristalle von zusammen zwei Drittel der Masse $m$ und ein einfacher Kristall, der dieselbe Form wie der grossen, aber nur ein Drittel seiner Masse hat; 5. ein Zwilling, der nur zwei Drittel der Masse besitzt, und ein einfacher Kristall von gleicher Form wie der grosse, dessen Masse aber nur ein Drittel beträgt; 6. drei einfache Kristalle von gleicher Form wie der grosse, aber jeder mit der Masse $\frac{m}{3}$; 7. drei Zwillinge, jeder mit der Masse $\frac{m}{3}$; 8. drei Drillinge mit der Masse $\frac{m}{3}$ jeder.

4. Eine gegebene Masse eines Stoffes sei imstande, entweder als ein einzelner Kristall oder aber als vier einzelne Kristalle von untereinander gleicher Grösse zu kristallisieren. Alsdann sind die möglichen Systeme in der Reihenfolge der zunehmenden freien Energie wie folgt: 1. der einfache Kristall, 2. die parallele Verwachsung von vier Kristallen von zusammen der gleichen Masse; 3. die symmetrische Verwachsung von vier Kristallen von zusammen der gleichen Masse; 4. eine parallele Verwachsung von drei Kristallen von insgesamt drei Viertel der gegebenen Masse und ein einfacher Kristall von derselben Form wie der grosse, aber von nur einem Viertel seiner Masse; 5. ein Drilling von drei Viertel der Masse und ein einfacher Kristall von der Form des grossen, aber von nur einem Viertel der Masse; 6. zwei parallele Verwachsungen, jeder von der halben Masse; 7. zwei Zwillinge, jeder von der halben Masse; 8. ein Zwilling von der Hälfte der Masse und zwei kleine Kristalle von der gleichen Form wie der grosse, aber von nur einem Viertel der Masse; 9. vier kleine Kristalle von gleicher Form wie der grosse, jeder von nur einem Viertel der Masse; 10. vier Zwillinge von einem Viertel Masse jeder; 11. vier Drillinge, jeder von der Masse $\frac{m}{4}$.

## III.

Die Zahl der kristallinischen Systeme mit verschiedener freier Energie, die eine gegebene Masse eines Stoffes bilden kann, wird noch durch folgende zwei Umstände vermehrt; erstens kann der ein-

fache Kristall noch andere Formen besitzen als die, die der minimalen Flächenenergie entspricht; zweitens kann der Stoff in verschiedenen polymorphen Modifikationen vorkommen.

Mit Berücksichtigung dieser Umstände will ich im folgenden eine allgemeine Tabelle der Systeme aufstellen, die eine gegebene Masse $m$ eines Stoffes, die zu $n$ kleinen Kristallen auskristallisieren kann, bildet. Die Systeme sind in der Reihenfolge der zunehmenden freien Energie angeführt.

A. Polymorphe Kristalle mit einem Minimum der innern freien Energie.

1. Ein einzelner Kristall mit einem Minimum freier Flächenenergie.

2. Ein einzelner Kristall, dessen freie Flächenenergie kein Minimum ist. Diese Form unterscheidet sich von der vorhergehenden entweder durch eine andere Entwicklung der Kristallflächen und Kanten oder durch einen andern kristallographischen Charakter der Flächen.

3. Eine parallele Verwachsung von $n$ Kristallen.

4. Eine symmetrische Verwachsung von $n$ Kristallen.

5. Mehrere (weniger als $n$) verschiedene parallele und symmetrische Verwachsungen von $p$ Kristallen, wo $p$ veränderlich und kleiner als $n$ ist.

6. $\frac{n}{3}$ Drillinge. Die Masse eines jeden ist gleich $\frac{3m}{n}$.

7. Drillinge und Zwillinge. Die Masse eines Drillings beträgt $\frac{3m}{n}$, diejenige eines Zwillings $\frac{2m}{n}$.

8. Drillinge, Zwillinge und einfache Kristalle. Die in einem Drillinge, bzw. Zwillinge enthaltene Masse ist oben angegeben, diejenige eines einfachen Kristalles beträgt $\frac{m}{n}$.

9. $\frac{n}{2}$ Zwillinge, ein jeder von der Masse $\frac{2m}{n}$.

10. Zwillinge und einfache Kristalle; die Masse eines Zwillings beträgt $\frac{2m}{n}$, diejenige eines einfachen Kristalles $\frac{m}{n}$.

11. $n$ einfache Kristalle, von denen jeder ein Minimum freier Flächenenergie und die Masse $\frac{m}{n}$ besitzt.

12. $n$ einfache Kristalle, deren freie Flächenenergie kein Minimum ist, und deren Masse einzeln $\frac{m}{n}$ beträgt.

13. $n$ Zwillinge mit der Masse $\frac{m}{n}$ jeder.

14. $n$ Drillinge mit der Masse $\frac{m}{n}$ jeder.

15. $n$ polysynthetische Verwachsungen mit der Masse $\frac{m}{n}$ jede.

B. 16. Polymorphe Kristalle mit einem Maximum der freien innern Energie.

Die Systeme 2 und 12 können auch einen andern Platz in der Tabelle einnehmen, je nach dem Charakter der Flächen und Kanten des Kristalles.

Die Tabelle kann durch die Einführung neuer Glieder detailliert werden.

## Über die Produkte der Kristallisation.

### I.

Es wurde oben darauf hingewiesen, dass ein System während des Kristallisierens verschiedene Änderungen der freien Energie erfahren kann, die die Bedingungen erfüllen:

$$m\Psi_0 - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \text{Maximum}$$
$$\Psi_a - \Psi_a' - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \text{Maximum},$$

oder:

$$m\Psi_0 - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + k] \text{ ist kein Maximum}$$
$$\Psi_a - \Psi_a' - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + k] \text{ ist kein Maximum.}$$

Das Ostwaldsche Prinzip gestattet, aus diesen möglichen Bedingungen diejenige zu wählen, die die wirkliche Änderung des Systemes bestimmt. Nach dem Ostwaldschen Prinzip erfüllen die wirklichen Änderungen eines Systems während des Kristallisierens die Bedingung:

$$m\Psi_0 - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \text{Minimum}$$

oder:

$$\Psi_a' - \Psi_a - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \text{Minimum}.$$

Diese Bedingung ist grundlegend für die Bestimmung des Kristallisationscharakters. Sie dient zur Beurteilung der Form der sich bildenden Kristalle sowohl, als auch zur Bestimmung des Einflusses des flüssigen Mediums auf die Kristallisationsprodukte. Aus dieser Bedingung ist auch ersichtlich, dass für das erste Produkt der Kristallisation, sei es ein Körper oder ein System von Körpern, die Gleichung gilt:

$$m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k = \text{Maximum}.$$

Hierin bezieht sich $m\Psi$ auf die freie innere Energie des Stoffes und charakterisiert den Kristall als eine bestimmte polymorphe Modifikation; $\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$ beziehen sich auf die freie Grenz- und Flächenenergie und bestimmen ausser der Form die Art der Verwachsung der Kristalle.

Aus der Bedingung der Bildung der kristallinischen Phase ist ausserdem ersichtlich, dass die freie Energie dieser Phase und folglich auch der kristallographische Charakter einzelner Individuen derselben von der freien Energie der Flüssigkeit abhängt. Erhöht man die freie Energie des flüssigen Mediums $\Psi_0$ oder $\Psi_a$, so kann man auch kristallinische Systeme mit höherer freier Energie erhalten; durch Verminderung von $\Psi_0$ kann man auch die freie Energie der kristallinischen Phase herabdrücken. Kennt man den Einfluss, den verschiedene Beimengungen in der Lösung auf die Grösse $\Psi_0$ ausüben, so kann man aus der Bedingung der Kristallbildung vorausbestimmen, welchen Einfluss diese Beimengungen auf die Form und Art des Kristalles haben werden.

Unter allen Umständen aber, unabhängig von den beliebig geänderten Eigenschaften der flüssigen Phase, entspricht die kristallinische Phase der Bedingung:

$$m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k = \text{Maximum}.$$

Man kann also die allgemeine Regel aussprechen, dass das erste Produkt der Kristallisation das unter den gegebenen Umständen mögliche Maximum der freien Energie besitzt.

## II.

Vergleicht man das soeben gewonnene Resultat mit der Tabelle, in der die Formen nach der Grösse der freien Energie angeführt sind, so sieht man, dass bei genügend grossen $\Psi_0$ sich solche Modifikationen des polymorphen Stoffes bilden, für welche $\Psi$ ein Maximum ist. Sind aber solche Modifikationen überhaupt oder nur unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig, so entstehen solche Kristalle, für die $\Psi$ ein Minimum, $\Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$ ein Maximum ist, d. h. Kristalle mit einem Maximum der Grenz- und Flächenenergie. Laut Tabelle (Systeme 13, 14, 15) sind das Verwachsungen kleinerer Kristalle: je nach dem Werte von $\Psi_0$ sind das polysynthetische Verwachsungen, Drillinge oder Zwillinge.

Kann infolge der Entstehungsbedingungen, welche durch die Grösse $\Psi_0$ bestimmt sind, der auskristallisierende Stoff nur die maximale Flächenenergie aufnehmen, so entstehen in beträchtlicher Menge kleine einfache Kristalle (System 11 und 12).

Diesen Gedanken kann man in derselben Richtung weiter entwickeln, entsprechend der genannten Klassifikationstabelle.

Auf diese Weise ist ersichtlich, dass Zwillinge, Drillinge und polysynthetische Verwachsungen Kristallisationsprodukte sind nach dem Typus der kleinsten Änderung der freien Energie des kristallisierenden Systemes,

d. h. sie sind Gleichgewichtsformen mit einem grossen Vorrat an freier Energie.

Erfolgt das isothermische Kristallisieren aus einer Lösung, so ändert sich während des Prozesses der Zustand der Lösung und folglich auch die Grösse $\Psi_a - \Psi_a'$, die also keine Konstante ist. Deshalb kann auch $m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k$ sich ändern, d. h. während des Kristallisierens aus einer Lösung ist das Auftreten verschiedener Kristalltypen in einer bestimmten Reihenfolge zu erwarten, was in der Tat für viele Stoffe der Fall ist.

### Über das Kristallisieren in Gegenwart fremder Körper.

1. Befindet sich in einem System, welches eine kristallinische Phase ausscheiden kann, ein Kristall oder ein Bruchstück eines Kristalles eines fremden Stoffes, so kann die Kristallisation in zweierlei Richtungen erfolgen: erstens, die kristallinische Phase kann nach den oben dargelegten Gesetzen ganz unabhängig von der Gegenwart des fremden Körpers entstehen; zweitens, der sich ausscheidende kristallinische Stoff verwächst mit dem fremden Körper oder wächst um ihn herum. Wir wollen nun die Bedingungen des Um- und Verwachsens für den Fall der Entstehung der stabilern Formen näher untersuchen.

Im folgenden sollen bedeuten: $k_{10}$ und $k_{20}$ die Flächenenergien des fremden Körpers (1) und der ausscheidenden kristallinischen Phase (2); $k_{12}$ die Grenzenergie zwischen den zwei zu untersuchenden festen Körpern; $m_1\Psi_1$ die freie innere Energie des fremden Stoffes; $m_2\Psi_2$ die freie innere Energie der entstehenden kristallinischen Masse. Zur Vereinfachung der Gleichungen werde ich die freie Flächenenergie der Kristallflächen, Kanten und Winkel allgemein mit $\Sigma kp$ bezeichnen, wobei $p$ entsprechend gleich $s$, bzw. $l$, bzw. 1 ist.

2. Die freie Energie des Systemes — Flüssigkeit + fremder Körper — ist vor Beginn der Kristallisation gleich:

$$m_1\Psi_1 + \Sigma k_{10}p + m_0\Psi_0.$$

Die freie Energie $\Theta'$ des Systemes nach erfolgter Kristallisation ohne die Erscheinungen des Um- und Verwachsens ist gleich:

$$\Theta' = m_1\Psi_1 + \Sigma k_{10}p + (m_0 - m_2)\Psi_0 + m_2\Psi_2 + \Sigma k_{20}p.$$

Die freie Energie $\Theta''$ des Systemes ist nach erfolgter Kristallisation und vollständigem Umwachsen des Fremdkörpers gleich:

$$\Theta'' = m_1\Psi_1 + \Sigma k_{12}p + (m_0 - m_2)\Psi_0 + m_2\Psi_2 + \Sigma' k_{20}p.$$

Ist das Umwachsungsprodukt eine stabilere Form als das Produkt der freien Kristallisation, so ist:

$$\Theta' > \Theta'' \quad \text{oder} \quad \Sigma k_{10}p + \Sigma k_{20}p > \Sigma k_{12}p + \Sigma' k_{20}p.$$

Dies ist die Bedingung des Umwachsens eines Körpers von einem andern.

$\Sigma k_{10} p + \Sigma k_{20} p$ aber stellt die freie Flächenenergie des fremden Körpers und des einzeln entstandenen Kristalles dar; $\Sigma k_{12} p + \Sigma' k_{20} p$ bedeutet die freie Flächen- und Grenzenergie des Umwandlungsproduktes. Daraus folgt, dass beim Auskristallisieren in Gegenwart eines fremden Körpers ein Umwachsen desselben dann stattfindet, wenn die freie Grenz- und Flächenenergie des möglichen Umwachsungsproduktes kleiner ist als die Summe der Oberflächenenergien des fremden Körpers und des einzelnen frei ausgefallenen Kristalles.

Es ist nicht schwer, sich zu überzeugen, dass, falls das Umwachsungsprodukt die stabilere Phase darstellt:

$$\Sigma k_{12} p + \Sigma' k_{20} p = \text{Minimum}.$$

Die Eigenschaften der Grenz- und Oberflächenenergie bieten eine Erklärung für isomorphes und nichtisomorphes Umwachsen, für die Bildung zonarer Strukturen usw.

Ist der fremde Körper von solchen Dimensionen, dass er nur wenig oder gar keinen Einfluss auf die Grösse des ihn umwachsenden Kristalles hat, so ist:

$$\Sigma k_{20} p = \Sigma' k_{20} p.$$

In diesem Falle ist:

$$\Sigma k_{10} p > \Sigma k_{12} p,$$

d. h. das Umwachsen eines kleinen Körpers erfolgt dann, wenn die Grenzenergie des Verwachsens zweier fester Körper kleiner ist als die Oberflächenenergie des umwachsenen Körpers. Dieses Prinzip bestimmt die Bedingungen der Bildung von Einschlüssen in den Kristallen.

3. Betrachten wir nun den Fall der Verwachsung des sich bildenden Kristalles mit dem fremden Körper an einer oder mehrern Flächen.

Die freie Energie des Systemes nach erfolgter Kristallisation und Verwachsung ist gleich:

$$\Theta'' = m_1 \Psi_1 + \Sigma' k_{10} p + \Sigma k_{12} p + (m_0 - m_2) \Psi_0 + m_2 \Psi_2 + \Sigma' k_{20} p.$$

Ist das Produkt der Verwachsung eine stabilere Form als der frei ausfallende Kristall, so ist $\Theta' > \Theta''$, woraus folgt, dass:

$$\Sigma k_{10} p - \Sigma' k_{10} p + \Sigma k_{20} p - \Sigma' k_{20} p > \Sigma k_{12} p.$$

Dies ist die Bedingung der Verwachsung eines entstehenden Kristalles mit einem fremden Körper.

$\Sigma k_{10} p - \Sigma' k_{10} p$ ist aber die Oberflächenenergie der verwachsenen Flächen des ersten (fremden) Körpers; $\Sigma k_{20} p - \Sigma' k_{20} p$ ist die Oberflächen-

energie der verwachsenen Flächen des zweiten Körpers (des Kristalles). Daraus folgt, dass ein Kristall im Entstehen oder nachträglich an einen fremden Körper anwächst, wenn die freie Grenzenergie der verwachsenden Teile kleiner ist als die Summe der freien Oberflächenenergien derselben.

Es lässt sich leicht beweisen, dass im Falle das Verwachsungsprodukt die stabilste Form ist, der angewachsene Kristall der Bedingung entsprechen muss:

$$\Sigma k_{12} p + \Sigma' k_{20} p = \text{Minimum.}$$

Diese Bedingung bestimmt das Verwachsungsgesetz.

### Das Wachstum des Kristalles.

1. Betrachten wir den Fall, dass in einer geschmolzenen Masse $m_0$ ein Kristall von der Masse $m$ und der freien Flächenenergie $\Sigma kp$ sich befindet. Nachdem sich auf den Flächen des Kristalles die Masse $m_2$ abgesetzt hatte, sei die freie Flächenenergie $\Sigma' kp$. Die Abnahme der freien Energie infolge des gedachten Wachstums ist gleich:

$$m_2 \Psi_0 - m_2 \Psi - [\Sigma' kp - \Sigma kp].$$

Geschieht das Wachsen des Kristalles in einer Lösung, so beträgt die Abnahme seiner freien Energie eben infolge des Wachsens:

$$\Psi_a - \Psi_a' - m_2 \Psi - [\Sigma' kp - \Sigma kp].$$

Stellt der Kristall eine Verwachsung dar, so ist $\Sigma p$ die Flächen- und Grenzenergie.

Die Erfahrung lehrt, dass das Wachsen des Kristalles in der Flüssigkeit gleichbedeutend ist mit dem Übergang des Systemes in den stabilsten Zustand, da am Schlusse des Vorganges ein neues System entsteht — ein einziger Kristall + Flüssigkeit —, das von allen möglichen Systemen ein Minimum an freier Energie besitzt (siehe die Klassifikationstabelle). Man muss also das Wachsen eines Kristalles in einer Flüssigkeit als einen Vorgang betrachten, der von der grössten Abnahme der freien Energie begleitet ist.

Deshalb ist:

$$m_2 \Psi_0 - m_2 \Psi - [\Sigma kp - \Sigma kp] = \text{Maximum,}$$

und:

$$\Psi_a - \Psi_a' - m_2 \Psi - [\Sigma' kp - \Sigma kp] = \text{Maximum.}$$

Bei der gegebenen $m_2$, $m_0$, $\Psi_0$ und $\Psi_a$ sind diese Bedingungen realisierbar, wenn:

$$\Sigma' kp - \Sigma kp = \text{Minimum.}$$

Diese letzte Bedingung stellt das Gesetz des Kristallwachstums dar, welches besagt, dass die Änderung des Kristalles während seines

Wachstums in der Weise geschieht, dass die Zunahme seiner Flächenenergie bezogen auf die Zunahme seiner Masse die kleinstmöglichste ist. Bezeichnen wir mit $\Psi_s$ die freie Flächenenergie des ganzen Kristalles, so haben wir $\frac{d\Psi_s}{dm} =$ Minimum.

Das Wachstumsgesetz ermöglicht das Verständnis für die Bedeutung der Deformation, die ein Kristall während seines Wachsens erleidet.

2. Trägt man in eine übersättigte Lösung oder eine geschmolzene Masse einen Kristall mit einem Minimum freier Energie ein, so ist $\Sigma kp =$ Minimum. Aus der Wachstumsbedingung ist ersichtlich, dass in diesem Falle auch $\Sigma' kp =$ Minimum, d. h. die in der Flüssigkeit eingebrachte Kristall mit minimaler freier Flächenenergie behält während seines Wachsens eine solche Form, dass seine freie Flächenenergie ein Minimum bleibt.

Das Minimum der freien Flächenenergie der Kristalle wird durch die Gesamtheit seiner Flächen und Kanten und das Grössenverhältnis derselben bestimmt nach der Gleichung $\Sigma ks + \Sigma kp + \Sigma k =$ Minimum. Deshalb steht das dem Wachstumsgesetz unterworfene Anhäufen von Masse am Kristall in Zusammenhang mit einer bestimmten, für verschiedene Vektoren verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit seiner Elemente.

Die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen und Kanten eines Kristalles ist somit eine Folge der vektorialen Beschaffenheit der Oberflächenschichten der kristallinischen Stoffe. Die von verschiedenen Autoren mehrfach ausgesprochene Meinung, dass die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen von der verschiedenen Löslichkeit derselben abhängt, ist nicht stichhaltig, da die Löslichkeit verschiedener Flächen ein und desselben Kristalles die gleiche ist (siehe das Kapitel über das Gleichgewicht der Kristallflächen).

Ähnlich wie die verschiedene Geschwindigkeit des Anhäufens von Masse in verschiedenen Richtungen am Kristall ist auch das Verschwinden von einigen Flächen und Entstehen von andern ebenfalls eine Folge des Wachstumsgesetzes.

3. Es sei in eine übersättigte Lösung oder eine geschmolzene Masse ein Kristall eingetragen, für den $\Sigma kp$ ein Maximum ist. Aus der Gleichung $\Sigma' kp - \Sigma kp =$ Minimum ist ersichtlich, dass in diesem Falle $\Sigma' kp$ kein Maximum ist, d. h. der in die Flüssigkeit eingetragene Kristall mit einem Maximum an Oberflächenenergie wird während des Wachstums so deformiert, dass seine freie Flächenenergie aufhört, ein Maximum zu sein.

Da die Bedingung $\Sigma' kp - \Sigma kp =$ Minimum während des ganzen Wachstumsprozesses ihre volle Gültigkeit behält, so kann der Kristall durch immerwährende Deformation schliesslich in einen solchen mit einem Minimum der freien Energie umgewandelt werden.

Solche Fälle werden z. B. beobachtet beim Wachsen von Kristallen mit künstlich ihnen aufgezwungenen Flächen, die die freie Flächenenergie über das Minimum erheben; oder auch bei verletzten Kristallen, indem durch fortwährendes Wachsen die ursprüngliche Form wieder hergestellt wird.

4. Es gibt aber auch Kristalle, die ihrer Natur nach oder infolge der Beschaffenheit ihrer Flächen niemals durch das Wachsen die Form mit dem absoluten Minimum der freien Energie annehmen können. Zu diesen gehören die Verwachsungen und öfters auch Kristalle mit dem Maximum der Flächenenergie.

In solchen Fällen entsteht während des Wachstums diejenige Form, bei der die Zunahme an Masse von der kleinstmöglichen Änderung der freien Flächenenergie (oder Flächen- und Grenzenergie) begleitet wird laut der Gleichung $\Sigma' kp - \Sigma kp =$ Minimum. Ich will zwei besondere Fälle des Kristallwachstums mit einem Maximum der Flächenergie näher betrachten.

Bei Kristallen, deren Flächen ein Maximum — oder allgemeiner — kein Minimum der Oberflächenenergie besitzen, wird das Wachsen von einer Deformation der Flächen begleitet. Bei solchen Kristallen wird die Bedingung, dass $\Sigma' kp - \Sigma kp =$ Minimum, dadurch erreicht, dass die Flächen mit dem Maximum der Oberflächenenergie von einem System von Flächen und Kanten überzogen werden, deren Flächenenergie ein Minimum ist. Deshalb entsteht beim Wachsen solcher Kristalle keine spiegelglatte, sondern eine kompliziert gemusterte Oberfläche, mit einer geringern Oberflächenenergie, als dem Maximum entsprechen würde.

Auf diese Weise entstehen gesetzmässig gemusterte Kristallflächen, z. B. mit gestrichelten Oberflächen oder in Form von orientierten Vizinalflächen usw.

Die Bedingung $\Sigma' kp - \Sigma kp =$ Minimum kann auch dadurch erreicht werden, dass die maximalen Flächen ihre Krümmung ändern. Auf diese Weise entstehen Kristalle mit konkaven Flächen, solche ohne Kanten und ebene Flächen, z. B. kugelige usw.

### Auflösung der Kristalle.

1. Betrachten wir den Fall, dass ein Kristall mit dem Minimum der Flächenenergie $\Sigma kp$ beim Auflösen die Masse $m_2$ verliert und sich in einen

Kristall mit der freien Flächenenergie $\Sigma' kp$ umwandelt. Die Abnahme der freien Energie des Systemes ist gleich $\Psi_a - \Psi_a' + m_2 \Psi + \Sigma kp - \Sigma' kp$. Die Anwendung des Ostwaldschen Prinzipes gibt die Möglichkeit, die Änderung der Form des Kristalles bei dessen Auflösung voraus zu bestimmen. Ich will aber einen andern Weg zur Lösung dieser Frage einschlagen.

2. Wenn bei der Auflösung des Kristalles das System sich nach der Gleichung ändert:

$$\Psi_a - \Psi_a' + m_2 \Psi + \Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Maximum},$$

so ist:

$$\Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Maximum}.$$

Diese Gleichung drückt die Formänderung eines Kristalles bei seiner Auflösung aus. Es geht aus dieser hervor, dass, wenn $\Sigma kp =$ Minimum auch $\Sigma' kp$ ein Minimum ist, d. h. wenn bei der Auflösung eines Kristalles die Abnahme der freien Energie des Systemes ein Maximum ist, so behält der Kristall in allen Stadien der Auflösung ein Minimum der freien Flächenenergie.

Da die Gesamtheit der Flächen und Kanten, die das Minimum der freien Flächenenergie des Kristalles bestimmt, gegeben ist, so kann durch die Auflösung des Kristalles nur eine Abnahme der Grösse desselben erfolgen: die Elemente seiner Begrenzung verschieben sich während der Auflösung parallel und mit verschiedener Geschwindigkeit für verschiedene Vektoren.

Die Auflösung nach dem Typus der maximalen Abnahme der freien Energie des Systemes ist ein dem Wachstum des Kristalles umgekehrter Vorgang.

3. Ändert sich das System bei der Auflösung des Kristalles nach der Gleichung:

$$\Psi_a - \Psi_a' + m_2 \Psi + \Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Minimum},$$

so ist das Gesetz der Änderung der Kristallform durch die Gleichung gegeben:

$$\Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Minimum oder } \Sigma' kp - \Sigma kp = \text{Maximum}.$$

Daraus ist ersichtlich, dass, wenn $\Sigma kp =$ Minimum, so ist $\Sigma' kp >$ Minimum, d. h. geschieht die Auflösung nach dem Typus der minimalen Abnahme der freien Energie des Systemes, so gewinnt der sich lösende Kristall eine Form, deren freie Flächenenergie kein Minimum ist.

Da der Kristall in unserm Falle ein Minimum der freien Flächenenergie besitzt, so kann er nur dann in einen Körper von erhöhter freier Energie sich umwandeln, wenn seine Flächen und Kanten eine Deformation erleiden.

4. Also die beiden möglichen Typen der Auflösung sind durch zwei wesentlich verschiedene Änderungen des Kristalles charakterisiert: in dem einen Falle ändert der Kristall nur seine Grösse; in dem andern erfolgt ausserdem eine Deformation seiner Flächen und Kanten.

Die Frage, nach welchem von den beiden möglichen Typen die Auflösung tatsächlich stattfindet, lässt sich leicht durch die Beobachtung der stattfindenden Deformationen des Kristalles beantworten. Da ein Kristall bei der Auflösung gewöhnlich seine Flächen deformiert, so ist die Auflösung ein Vorgang, der mit einem Minimum der Abnahme der freien Energie verknüpft und durch die Gleichung gegeben ist:

$$\Psi_a - \Psi_a + m_2 \Psi + \Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Minimum}.$$

Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man das Ostwaldsche Prinzip anwendet.

Die Art der Flächendeformation wird durch die Erfahrung gegeben: die Flächen krümmen sich, gewinnen infolge Entstehung von neuen Flächen und Kanten Erhöhungen oder Ätzfiguren. Eine solche Deformation der Flächen eines sich lösenden Kristalles ist ihrem Wesen und ihren Äusserungen nach analog der Deformation der Flächen eines im Wachsen begriffenen Kristalles mit einem Maximum der Flächenenergie.

Aus dem Gesetze der Auflösung $\Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Minimum}$ ist ersichtlich, dass ein Kristall mit dem Maximum der Flächenenergie ($\Sigma kp = \text{Maximum}$) während der Auflösung fortwährend diejenige Form behält, die dem Kristall mit dem Maximum der Energie eigen ist ($\Sigma' kp = \text{Maximum}$). Die Flächen eines solchen Kristalles deformieren sich während der Auflösung nicht, sondern bleiben eben und spiegelnd, und die Kanten nehmen nur an Länge ab.

5. Bezeichnen wir mit $\Psi_s$ die freie Oberflächenenergie des ganzen Kristalles und beziehen wir den Ausdruck $\Sigma' kp - \Sigma kp = \text{Maximum}$ auf gegebene Masse des aufgelösten Stoffes, so nimmt das Auflösungsgesetz die Form:

$$\frac{d\Psi_s}{dm} = \text{Maximum},$$

d. h. die Änderung der freien Oberflächenenergie, welche die Massenabnahme des Kristalls begleitet, ist maximal (die Abnahme der Oberflächenenergie ist minimal, die Zunahme maximal).

Dieses Gesetz bestimmt die Form des Kristalls, als einer Figur der Auflösung. Oben ist hingewiesen, dass der Kristall mit dem Minimum der Oberflächenenergie während der Auflösung die Form gewinnt, deren

freie Oberflächenenergie kein Minimum ist; der Kristall aber mit dem Maximum der Oberflächenenergie während der Auflösung die Form beibehält, welche dem Maximum der Oberflächenenergie entspricht. Der Kristall also sucht im allgemeinen während der Auflösung den maximalen Betrag der freien Oberflächenenergie, welcher dem gegebenen Masse eigen ist, zu erhalten, d. h. das Lösungsmittel wirkt auf den Kristall in der Weise, dass er in ein minimal stabiles, maximal veränderliches System sich umwandelt.

Dieser Umwandlungsprozess des Kristalles in den Körper mit dem Maximum der Oberflächenenergie wird durch die Formel:

$$\Psi_a - \Psi'_a + m_2 \Psi + \Sigma kp - \Sigma' kp = \text{Minimum}$$

charakterisiert.

Daraus ist ersichtlich, dass die Art der Deformationen, die durch die Grösse $\Sigma kp - \Sigma' kp$ bestimmt werden, bei $m_2 =$ Konst. vollständig vom $\Psi_a - \Psi'_a$, d. h. von den Eigenschaften des auf den Kristall wirkenden Mediums abhängt.

Daraus ist auch ersichtlich, dass die Art der Deformationen, welche eine einzelne Fläche des Kristalls erfährt, wie von den Eigenschaften des Lösungsmittels, so auch von dem kristallographischen Charakter der Fläche abhängt.

Die Beobachtungen der Ätzfiguren führten, wie bekannt, zu einem solchen Resultat auf experimentellem Wege.

Odessa.

# Physikalisch-chemische Studien am Phosphor. II.

Von

**Ernst Cohen und Katsuji Inouye.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 10.)

## Einleitung.

1. Vor mehrern Jahren wurde von H. Giran[1]) die Löslichkeitskurve des weissen Phosphors in Schwefelkohlenstoff zwischen $-79$ und $+25^0$ ermittelt. Das Ergebnis seiner Bestimmungen fasst er in folgenden Worten zusammen: „Ces résultats sont représentés par une courbe qui aboutit, d'une part au point de fusion du phosphore ($+44^0$), d'autre part à celui du sulfure de carbone ($-115^0$). Elle se compose de trois parties:

a. Une partie très nettement rectiligne, de $+44^0$ à $-1^0$;

b. Une chute brusque et très rapide, de $-1^0$ jusque vers $-10^0$;

c. Une partie légèrement courbe, à pente douce, de $-10^0$ à $-115^0$.

Les parties b et c se rapprochent beaucoup de deux lignes droites.

Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux qu'a obtenus M. Etard avec le soufre et le sulfure de carbone; dans ce cas, le point anguleux se trouve à la température de $+46^0$. . . . . .

Je crois plutôt que ces points anguleux correspondent à la formation ou à la destruction de composés chimiques définis, au sein du dissolvant, parce que la composition des dissolutions en ces points particuliers répond toujours à une formule déterminée. . . . . .

Dans mes expériences avec le phosphore et le sulfure de carbone, la solubilité au point anguleux est 83[2]); elle correspond encore à un composé défini:

$$12P + CS_2; \quad \left(\frac{12P}{12P + CS_2} \cdot 100 = 83\right).“$$

Diesen merkwürdigen Schluss Girans können wir wohl auf sich beruhen lassen. Sollten aber seine Löslichkeitsbestimmungen richtig sein, so müsste tatsächlich bei etwa $-1^0$ der vorhandene Boden-

[1]) Journ. de Phys. [4] **2**, Novembre 1903. Zitat nach Separatabdruck.

[2]) D. h. auf 100 g gesättigter Lösung findet man 83 g Phosphor.

körper irgend eine Umwandlung erleiden. Es läge dann wohl auf der Hand, in erster Linie folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1) Bildung einer Verbindung zwischen Phosphor und dem Lösungsmittel (z. B. Phosphor mit Kristallschwefelkohlenstoff).

2) Bildung einer neuen allotropen Form des weissen Phosphors.

Die nachstehend beschriebene Untersuchung wurde ausgeführt, um den Sachverhalt klarzulegen.

## 1. Die benutzten Materialien.

### a. Der Phosphor.

2. Etwa 1 Kilo reinster weisser Phosphor (Kahlbaum-Berlin) wurde nach dem von Noelting und Feuerstein[1]) beschriebenen Verfahren zweimal im Wasserdampfstrome destilliert und im Dunkeln unter Wasser aufgefangen. Nach dieser Operation konnten wir mittels des Lockemannschen Apparates[2]) Arsen nicht mehr nachweisen.

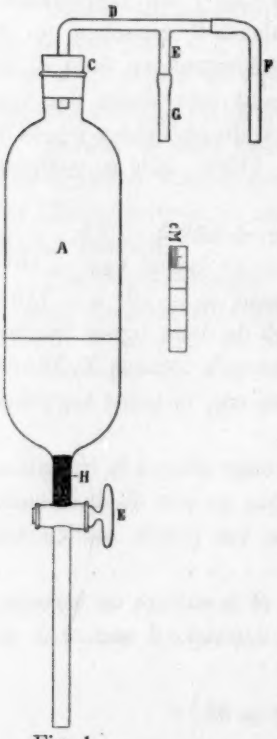


Fig. 1.

3. Da Böeseken[3]) aus seinen Untersuchungen den Schluss gezogen hatte, dass unter Wasser erstarrter Phosphor mehrere Prozente Wasser einschliesst, und Spuren desselben bei unsern Löslichkeitsbestimmungen zu grössern Fehlern hätten führen können, so haben wir auf die Herstellung eines völlig trockenen Präparates grosse Sorgfalt verwendet.

Folgender Weg führt bequem zum Ziel: Der destillierte, unter Wasser erstarrte Phosphor wird in einen Fraktionierkolben aus Jenaglas gegeben, nachdem er zwischen Fliesspapier getrocknet ist. Man setzt einen grossen Überschuss von $P_2O_5$ zu und bringt den Kolben, der von einem einer Bombe entnommenen getrockneten Kohlendioxydstrom durchflossen wird, in ein geräumiges, mit Wasser gefülltes Becherglas. Nunmehr erwärmt man den Phosphor über seinen Schmelzpunkt (etwa auf 60°) und schüttelt den Kolben fortwährend stark um. Nach einer halben Stunde lässt man das Ganze

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2684 (1900).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 491 (1905).

[3]) Rec. des Trav. Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique **25**, 289 (1907).

erkalten und bringt in den Kolben so viel reinsten Schwefelkohlenstoff (siehe unten), dass der Phosphor in Lösung geht.

Durch einen speziell dazu angestellten Versuch hatten wir uns davon überzeugt, dass auch bei höhern Temperaturen weder $P_2O_5$, noch $H_3PO_4$ in Schwefelkohlenstoff (praktisch) löslich ist.

Man giesst nun (unter Kohlendioxyddruck) die Phosphorlösung, sowie das noch im Kolben vorhandene $P_2O_5$ schnell in einen Scheidetrichter (Fig. 1), der zuvor mit Kohlendioxyd gefüllt ist, und in dessen unterm, verjüngtem Ende sich ein Baumwollebausch $H$ befindet. Sodann wird der Trichter mittels eines Glasstopfens verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt.

Auf die Art und Weise, wie die Phosphorlösung bei den Versuchen manipuliert wird, kommen wir unten zurück.

### b. Der Schwefelkohlenstoff.

4. Mehrere Kilo eines reinen Handelspräparates wurden nach der etwas umständlichen, aber sichern Methode von Obach[1]) gereinigt. Man erhält in dieser Weise ein Präparat, das einen recht angenehmen, ätherischen Geruch besitzt. Es wird in kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

### 2. Die Löslichkeitsbestimmungen.

5. Wir wiederholten zunächst die Löslichkeitsbestimmungen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff. Dies schien um so mehr erwünscht, als das von Giran beschriebene Verfahren in hohem Masse die Kritik herausfordert. Über die Art und Weise, in der er sich davon überzeugte, dass die Sättigung der betreffenden Lösungen tatsächlich erreicht war, sowie über die Genauigkeit, mit der eine bestimmte Temperatur eingehalten wurde, fehlt jegliche Angabe. Über die Analyse der gesättigten Lösungen schreibt er folgendes: „La dissolution saturée, pesée dans un petit flacon rempli d'anhydride carbonique, était ensuite évaporée à siccité au moyen d'un courant de gaz carbonique qui entrainait les vapeurs de sulfure de carbone.“ Nun hat bereits Christomanos[2]) darauf hingewiesen, dass dieses Verfahren bei Löslichkeitsbestimmungen des Phosphors in Benzol, bzw. in Äther zu ganz falschen Ergebnissen führt, da der Phosphor sich mit dem Lösungsmittel merklich verflüchtigt. Wir überzeugten uns davon, dass, wie zu erwarten war, auch bei Schwefelkohlenstofflösungen die nämliche Erscheinung eintritt. Leitet man bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd durch eine mit Schwefelkohlenstoff halb gefüllte Gaswaschflasche und führt den Gasstrom so-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F., **26**, 281 (1882).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 132 (1905).

dann in eine zweite, die eine wässerige Silbernitratlösung enthält, so bleibt letztere vollständig klar. Wird nunmehr in dem Schwefelkohlenstoff der ersten Flasche etwas Phosphor aufgelöst, so tritt bereits nach einer Minute eine starke Reduktion der Silberlösung ein, die sich durch das Absetzen eines schwarzen Niederschlages in der zweiten Flasche kundgibt.

Das von Giran befolgte Verfahren war somit ganz zu verlassen und durch ein anderes zu ersetzen.

### 1. Die Darstellung der gesättigten Lösungen.

6. Wir arbeiteten zwischen $-10$ und $+10^{0}$, da der Verlauf der Löslichkeitskurve in diesem Temperaturintervall für unser Problem speziell wichtig ist. Fig. 2 stellt den bei unsern Versuchen benutzten Apparat dar. Bei der Konstruktion wurden wir von folgenden Gedanken geleitet: Die Sättigung sollte möglichst unter Ausschluss des Luftsauerstoffes stattfinden, während bei der Entnahme der gesättigten Lösung dem Verdampfen des Lösungsmittels möglichst Einhalt getan werden sollte. Da ferner, wie ein Vorversuch zeigte, der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr gross ist, war auf Temperaturkonstanz während des Versuches grosser Wert zu legen. Wie die später mitzuteilenden Zahlenwerte belegen, entspricht der Apparat diesen Anforderungen in jeder Weise.

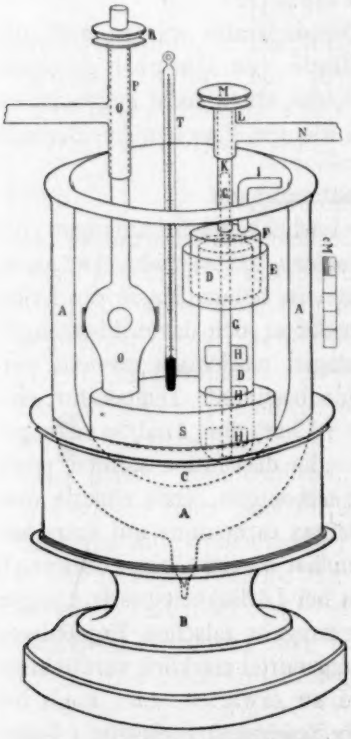


Fig. 2.

Auf den Glaszylinder *D*, der den Phosphor, sowie das Lösungsmittel enthielt, wurde eine Rinne *E* aus Stahl gekittet. Wir benutzten als Kitt ein Gemisch von Bleiglätte und Glycerin, das sich vorzüglich bewährte. In diese Rinne gibt man etwas Quecksilber und setzt den gleichfalls aus Stahl verfertigten Deckel *F* auf, der mit seinem untern Rande in das Quecksilber der Rinne *E* taucht. Das oben geschlossene Messingrohr *K* ist mit dem Deckel verlötet; es durchsetzt eine Führung (Messing) *L* und trägt an seinem obern Ende die Schnurscheibe *M*.

*L* lässt sich mittels des angelöteten Seitenstückes *N* in ein Stativ einklemmen. Durch den Deckel *F* geht ein eingekittetes Glasröhrchen *J*, das sich mittels eines Kautschukrohres mit Glasstopfen verschliessen lässt. Durch dieses Rohr *J* lässt sich der Apparat mit Kohlendioxyd füllen; das Gas entweicht durch das Quecksilber der Rinne *E*. Der Glasstab *G*, der in *K* eingekittet ist, trägt an seinem untern Ende drei Paare Glasschaufeln *HHH*, die eine tüchtige Rührung der Flüssigkeit ermöglichen, wenn die Schnurscheibe *M* mittels eines Motors in schnelle Drehung versetzt wird.

Dieser Apparat lässt sich nun in den Thermo(Kryo)staten *AAA*, ein geräumiges Vakuumglas auf Holzfuss *B*, einsetzen. Zu diesem Zwecke brachten wir auf den Boden dieses Gefässes einen schweren Bleiklotz *S*, in den ein Loch gebohrt war, das das untere Ende des Löslichkeitsapparates aufnimmt. Man erreicht in dieser Weise eine grosse Stabilität des Ganzen, während der Temperaturausgleich im Apparat sehr schnell stattfindet.

Bei Nullgrad und oberhalb dieser Temperatur benutzten wir Wasser, unterhalb Null Alkohol als Thermo(Kryo)statenflüssigkeit. Ein Wittscher Rührer *O*, der die Führung *P* durchsetzt, trägt an seinem obern Ende die Schnurscheibe *R*, die von demselben Motor wie *M* in Bewegung gehalten wird.

Da, wie bereits betont wurde, auf Temperaturkonstanz grosser Wert zu legen war, haben wir unter Nullgrad die Temperatur durch Einwerfen kleiner Stücke festen Kohlendioxydes, oberhalb Null durch Einwerfen von Eis reguliert. Das in $^1/_{10}{}^0$ geteilte Thermometer war mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg beglaubigten Instrumente (in $^1/_{10}{}^0$ geteilt) verglichen worden. Einerseits wird die Geduld des Experimentators auf eine harte Probe gestellt, da die Bestimmungen während 2 bis $4^1/_2$ Stunden fortgesetzt wurden; dagegen ist es, auch bei den tiefern Temperaturen, in der beschriebenen Weise möglich, die Temperaturschwankungen innerhalb 0·05 bis 0·1° zu halten.

Während der Bestimmungen wurde der ganze Apparat gegen Licht geschützt.

7. Der Gang eines Versuches bei bestimmter Temperatur gestaltet sich nun folgenderweise:

Man setzt den Glaszylinder *D* (Fig. 2), der zuvor mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt ist, unter den Trichter *A* (Fig. 1). Den Glasstopfen ersetzt man durch die Vorrichtung *CDEGF*. *F* ist an eine Kohlendioxydbombe angeschlossen, unter Zwischenschaltung eines Regulier-

hahnes nach Le Rossignol[1]) und einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche. *G* ist ein kurzes Kautschukrohr, das sich durch Zusammenpressen mit den Fingern mehr oder weniger abschliessen lässt. Man öffnet nunmehr den Hahn *E* und drückt *G* zu, nachdem der Regulierhahn geöffnet ist. Die Phosphorlösung strömt dann unter Kohlendioxyddruck in das Gefäss *D*, nachdem sie bei *H* filtriert worden ist. In dieser Weise gelingt es leicht, die völlig klare Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung nach *D* zu bringen. Man schliesst den Hahn *E* und wischt die in dem untern Teil des Trichterrohres zurückgebliebenen Tropfen mit Filtrierpapier ab.

Nunmehr wird der Deckel *F* aufgesetzt, nachdem man in die Rinne *E* etwas Quecksilber gegeben hat. *J* wird verschlossen, und der Motor in Gang gesetzt.

Man gibt nun festes Kohlendioxyd (bzw. Eis) in das Vakuumgefäss, das mit Alkohol (Wasser) gefüllt ist, und hält in der oben beschriebenen Weise die Temperatur während des Versuches konstant.

Soll nach dem Versuch dem Apparate ein Teil der gesättigten Lösung entnommen werden, so wird der Deckel *F* samt Rührer *GHHH* schnell entfernt und in ein Glas gehängt, das etwas Schwefelkohlenstoff enthält. Auf *D* setzt man nun einen doppelt durchbohrten Pfropfen. Durch die eine Bohrung geht ein Glasrohr bis auf den Boden von *D* hinab. Etwa 1 cm oberhalb des untern Endes ist das Rohr eingeschnürt und enthält einen Baumwollebausch. Am obern Ende ist das Rohr zweimal geradwinklig umgebogen und ragt aus dem Thermo(Kryo)staten heraus. Dieses Ende ist zu einer Spitze ausgezogen.

Durch die zweite Bohrung geht ein kurzes, umgebogenes Glasrohr, das unter dem Pfropfen endet. Es wird an die Kohlendioxydbombe angeschlossen unter Zwischenschaltung des Regulierhahnes und einer kleinen, mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche.

Das Rohr, das das Baumwollfilter enthält, wird während des Versuches auf der Versuchstemperatur gehalten. Zu diesem Zwecke steckt man es in ein etwas weiteres Rohr, das in der Flüssigkeit des Vakuumgefässes steht.

Die gesättigte Lösung wird nun durch Kohlendioxyddruck aufgedrückt und in bereitstehende Wägeflaschen gepresst, die mit einem sorgfältigst eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen sind. Sodann werden die Fläschchen mit der gesättigten Lösung gewogen.

Durch spezielle Versuche überzeugten wir uns, dass die Schwefel-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **23**, II, 820 (1908).

kohlenstofflösung auch nach längerer Zeit in den Flaschen nicht an Gewicht verlor.

Es wurden bei jeder Temperatur mehrere Bestimmungen ausgeführt, und zwar nach verschiedenen Rührzeiten (1 bis $4^1/_2$ Stunden).

### 2. Die Analyse der gesättigten Lösungen.

8. Nachdem wir einige Methoden der Phosphorbestimmung, die in unserm Falle benutzt werden könnten, durchprobiert hatten, blieben wir schliesslich bei der von Fresenius und Luck[1]) beschriebenen stehen, die, wie sich ergeben wird, sehr genaue Resultate liefert.

Die gesättigte Phosphorlösung wurde mit reinstem Schwefelkohlenstoff in ein etwa 100 ccm fassendes trockenes Rundkölbchen gespült, das mittels eines gut schliessenden Schliffes mit einem kleinen Weigelschen Kühler verbunden war. Das Gesamtvolumen der so entstehenden Lösung beträgt etwa 50 ccm.

Nunmehr wurde so viel reinstes, resublimiertes (eisenfreies) Jod zugesetzt, dass die Lösung eine dunkelviolette Farbe annahm. Man destilliert im Wasserbade fast zur Trockne; der Schwefelkohlenstoff muss jodhaltig übergehen, wenn man sicher sein will, dass die Menge des Jodes hinreichend war.

Sodann wird in das Rundkölbchen Wasser gegeben; man destilliert auf dem Wasserbade den Jodüberschuss ab und erhält eine völlig ungefärbte Flüssigkeit, die in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von etwa 500 ccm gegeben wird. Nunmehr setzt man langsam, zuerst tropfenweise, dann schneller, konzentrierte Salpetersäure zu und erhitzt die Flüssigkeit auf freier Flamme zum Sieden. Um einem Verspritzen der Flüssigkeit vorzubeugen, setzt man auf den Kolben einen Trichter mit kurzem Stiel. Die vorhandene Jodwasserstoffsäure wird zersetzt, das Jod entweicht. Deshalb soll die Operation unter einem stark ziehenden Abzug vorgenommen werden. Ist alles Jod verjagt, und ist die Flüssigkeit wasserhell geworden, so entfernt man die Flamme, lässt abkühlen und bestimmt die vorhandene Phosphorsäure mittels Magnesiamixtur nach der von Treadwell[2]) gegebenen Vorschrift. Der Niederschlag kann bereits nach 10 Minuten filtriert werden.

Wir benutzten einen Platintiegel nach Gooch-Neubauer, der sich vorzüglich bewährte. Das Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz wurde im elektrischen Tiegelöfchen vorgenommen.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 63 (1872).

[2]) Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 4. Aufl., 2. Bd. Leipzig und Wien 1907. S. 326.

### 3. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen.

9. Die nachstehende Tabelle 1. enthält die Zahlenwerte der in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen.

Tabelle 1.

| Versuchsnummer | Temperatur | Rührzeit in Stunden | Analysierte Lösung in g | $Mg_2P_2O_7$ in g | $P$ in g auf 100 g der gesättigten Lösung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | −10·0° | 2 | 2·2935 | 2·5728 | 31·24 |
| 2 | −10·0 | 3 | 2·3798 | 2·6983 | 31·57 |
| | | | | Mittel: | **31·40** |
| 3 | − 7·5 | 2 | 2·5678 | 3·2951 | 35·73 |
| 4 | − 7·5 | 3 | 2·1013 | 2·7154 | 35·98 |
| | | | | Mittel: | **35·85** |
| 5 | − 5·0 | 2 | 1·7043 | 2·5665 | 41·93 |
| 6 | − 5·0 | 3 | 2·3488 | 3·5412 | 41·98 |
| | | | | Mittel: | **41·95** |
| 7 | − 3·5 | 3 | 1·0970 | 2·6210 | 66·53 |
| 8 | − 3·5 | 4 | 1·1920 | 2·8146 | 65·75 |
| | | | | Mittel: | **66·14** |
| 9 | − 3·2 | 2 | 1·3164 | 3·3778 | 71·45 |
| 10 | − 3·2 | 3 | 0·9984 | 2·5816 | 72·00 |
| | | | | Mittel: | **71·72** |
| 11 | − 2·5 | 3 | 1·1512 | 3·0910 | 74·77 |
| 12 | − 2·5 | 4½ | 1·1005 | 2·9753 | 75·23 |
| | | | | Mittel: | **75·00** |
| 13 | 0·0 | 1 | 0·8664 | 2·5266 | 81·20 |
| 14 | 0·0 | 1¼ | 0·5182 | 1·5161 | 81·47 |
| 15 | 0·0 | 1½ | 1·6609 | 4·8404 | 81·15 |
| | | | | Mittel: | **81·27** |
| 16 | + 5·0 | 1½ | 1·4184 | 4·3957 | 86·29 |
| 17 | + 5·0 | 1½ | 1·3756 | 4·2583 | 86·20 |
| 18 | + 5·0 | 3 | 0·8862 | 2·7502 | 86·42 |
| | | | | Mittel: | **86·30** |
| 19 | +10·0 | 3½ | 1·0188 | 3·2880 | 89·87 |
| 20 | +10·0 | 4½ | 1·2127 | 3·9078 | 89·73 |
| | | | | Mittel: | **89·80** |

Bringt man die Löslichkeit als Temperaturfunktion in einem geradwinkligen Koordinatensystem in Zeichnung (Ordinaten g Phosphor in 100 g gesättigter Lösung; Abszissen-Temperaturen), so entsteht die in

Fig. 3 gezeichnete ausgezogene Kurve; auf die Bedeutung derselben kommen wir unten zurück.

Zum Vergleich ist die in dem von uns untersuchten Temperatur-

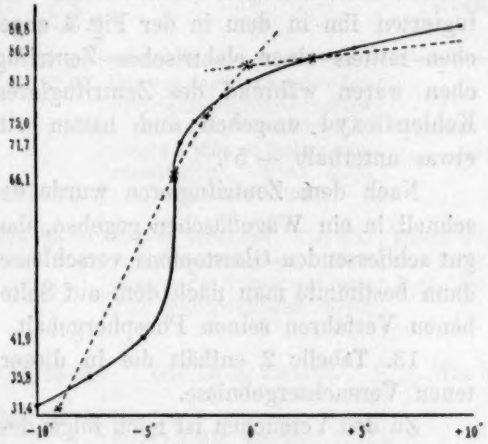



Fig. 3.

intervall von Giran ermittelte Kurve (gestrichelt) in das Diagramm eingezeichnet.

### 3. Kontrolluntersuchungen.

10. Es galt nun, in jeder Richtung sicherzustellen, dass die Löslichkeitskurve tatsächlich eine glatt verlaufende Kurve war, dass ein Knick, wie er von Giran bei etwa $-1^{\circ}$ gefunden wurde, nicht vorlag. Zu dem Zwecke stellten wir Versuche an

a. über die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei tiefen Temperaturen,

b. mit dem Dilatometer,

c. auf thermischem Wege.

#### a. Zusammensetzung des Bodenkörpers bei tiefer Temperatur.

11. Läge tatsächlich ein Knick in der Löslichkeitskurve vor, so wäre an die Möglichkeit zu denken, dass sich entweder eine Phosphor-Schwefelkohlenstoffverbindung bei tieferer Temperatur bildete, oder dass unter diesen Verhältnissen eine allotrope Modifikation des weissen Phosphors entstände.

12. Wir haben deshalb zunächst die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei tiefen Temperaturen untersucht. Zu diesem Zwecke kühlten

wir eine etwa bei Zimmertemperatur gesättigte Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung unter fortwährendem Rühren auf tiefe Temperatur ab, trennten den Bodenkörper von der überstehenden Lösung in der bei den Löslichkeitsbestimmungen beschriebenen Weise und zentrifugierten ihn in dem in der Fig. 4 abgebildeten Röhrchen mittels einer elektrischen Zentrifuge. Die Röhrchen waren während des Zentrifugierens von festem Kohlendioxyd umgeben und hatten eine Temperatur etwas unterhalb — 5°.

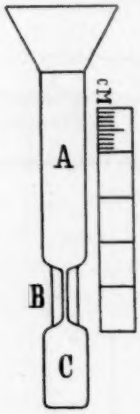


Fig. 4.

Nach dem Zentrifugieren wurde der Bodenkörper schnell in ein Wägefläschen gegeben, dass mittels eines gut schliessenden Glasstopfens verschlossen wurde. Sodann bestimmte man nach dem auf Seite 417 beschriebenen Verfahren seinen Phosphorgehalt.

13. Tabelle 2 enthält die in dieser Weise erhaltenen Versuchsergebnisse.

Zu den Versuchen ist noch folgendes zu bemerken:

Versuch 1. Wir benutzten hierzu die Hauptmenge der $4^1/_8$ Stunden bei — 2·5° geschüttelten Lösung, die zur Löslichkeitsbestimmung gedient hatte (75·23, bzw. 74·77% *P*). Nach dem Abtrennen von der Flüssigkeit wurde der Bodenkörper auf etwa — 10° abgekühlt.

Versuch 2. Sofort nach der Löslichkeitsbestimmung bei — 3·5° wurde die Lösung auf — 20° abgekühlt. Die Löslichkeitsversuche ergaben die Werte 66·53, bzw. 65·75 bei 3, bzw. 4 Stunden Rührzeit.

Versuch 3. Wie Versuch 2.

Versuch 4. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung wurde während 3 Stunden auf — 30 bis — 40° abgekühlt.

Versuch 5. Eine kleine Menge der Phosphorlösung wurde in festem Kohlendioxyd abgekühlt.

Versuch 6. Wie Versuch 5, aber nach einstündigem Abkühlen auf — 20°.

Die Tabelle ergibt ohne weiteres, dass der Bodenkörper bei allen Temperaturen aus reinem Phosphor besteht, dem je nach der darauf verwandten grössern Sorgfalt geringere Mengen $CS_2$ (bzw. $P_2O_5$) anhaften.

Dass, wie Giran glaubte, eine schwefelkohlenstoffhaltige Verbindung auskristallisiert, ist somit völlig ausgeschlossen.

### b. Dilatometerversuche.

14. Läge tatsächlich bei tieferer Temperatur eine allotrope Form des weissen Phosphors vor, so wäre es möglich, den betreffenden Um-

Tabelle 2.

| Versuchsnummer | Analysierter Bodenkörper in g | Gewicht des $Mg_2P_2O_7$ in g | Prozente Phosphor | Präpariermethode | Bemerkungen über das erhaltene Präparat |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·8932 | 3·1142 | 97·07 | Der von der untenstehenden Flüssigkeit durch Abpressen getrennte Bodenkörper wurde 3 Min. in festem $CO_2$ zentrifugiert. Etwa 2000 Touren pro Minute. | Ziemlich trocken, enthielt etwas $P_2O_5$. |
| 2. | 0·6064 | 2·0948 | 96·20 | Wie in Versuch 1. Vier Minuten zentrifugiert. Temperatur des Präparates nach dem Zentrifugieren tiefer als — 3°. | Etwas weniger trocken als im 1. Versuch; enthielt $P_2O_5$; Geruch schwach nach $CS_2$. |
| 3. | 0·4233 | 1·4534 | 95·63 | Wie im 2. Versuch. | Wie im 2. Versuch. |
| 4. | 0·5717 | 1·9884 | 96·85 | Die total erstarrte Masse wurde 3 Min. bei 3000 Touren zentrifugiert. Wenig Flüssigkeit abgeschleudert. Temperatur nach dem Zentrifugieren tiefer als — 5°. | Ziemlich trocken, wie 1; sehr wenig $P_2O_5$. |
| 5. | 0·7262 | 2·5148 | 96·43 | Nicht zentrifugiert. Mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet. Alkohol und Äther waren auf — 79° gekühlt. | Fast trocken. Sehr schwacher Geruch nach $CS_2$ und Äther. Sehr wenig $P_2O_5$. |
| 6. | 1·2066 | 4·2611 | 98·26 | Wie im Versuch 5. Die Masse wurde unter kaltem Alkohol, bzw. Äther in einer Reibschale verrieben. | Fast trocken. Sehr wenig $P_2O_5$. |

wandlungspunkt auf dilatometrischem Wege zu ermitteln. Sicherheit in dieser Richtung besteht zwar nicht, da es ja möglich wäre, dass die betreffende Umwandlung sich ohne nennenswerte Volumenänderung vollzöge.

Wir kühlten eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff während 4 Stunden auf — 20°, sodann während einer halben Stunde in festem Kohlendioxyd. Die erstarrte Masse wurde mehrmals mit gleichfalls auf — 79° gekühlten Alkohol gewaschen, um den anhängenden Schwefelkohlenstoff möglichst zu entfernen. Unterlässt man dies, so spielt später der Lösungsvorgang, der in dem noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff auftritt, eine störende Rolle. Da Phosphor in Alkohol nur sehr wenig löslich ist, umgeht man diese Komplikation in der beschriebenen Weise.

Ein etwa 50 ccm fassendes Dilatometer wurde nun mit dem so präparierten, schneeweissen Phosphor angefüllt, während Alkohol als Messflüssigkeit benutzt wurde. Das so gefüllte Dilatometer wurde noch während etwa 15 Stunden in flüssigem Ammoniak aufgehoben und kam dann zur Verwendung.

Bei den nun folgenden Messungen (es wurden zwei unabhängige Versuche, mit verschiedenen Dilatometern ausgeführt) zeigte sich keine Volumenänderung, die auf irgend eine enantiotrope Umwandlung hinwies. Es sei hier noch speziell darauf hingewiesen, dass bei derartigen Messungen bei tiefen Temperaturen die Nachwirkung des Glases des Dilatometers sich in sehr unliebsamer Weise geltend macht. Es ist denn auch notwendig, das Instrument während mehrerer Stunden auf konstanter Temperatur zu erhalten, um dieser Nachwirkung Rechnung tragen zu können.

### c. Thermische Versuche.

15. Wäre in der Löslichkeitskurve ein Knick vorhanden, so müsste dieser, wie Fig. 3 zeigt, sehr stark ausgeprägt sein; dementsprechend wäre dann ein bedeutender thermischer Effekt bei der eventuell vorhandenen allotropen Umwandlung zu erwarten.

Dieser Versuch war dann auch als das Experimentum crucis in der vorliegenden Frage zu betrachten.

Tabelle 3.

| Zeit in Minuten | Temperatur | $\frac{dT}{dt}$ | Zeit in Minuten | Temperatur | $\frac{dT}{dt}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 0·6 |
| 0 | −19·0° | 0·7 | | | |
| 0·5 | 18·3 | 0·6 | 9 | 5·9 | 0·5 |
| 1 | 17·5 | 0·8 | 9·5 | 5·4 | 0·6 |
| 1·5 | 16·7 | 0·6 | 10 | 4·8 | 0·5 |
| 2 | 16·1 | 0·9 | 10·5 | 4·3 | 0·5 |
| 2·5 | 15·2 | 0·8 | 11 | 3·8 | 0·6 |
| 3 | 14·4 | 0·7 | 11·5 | 3·2 | 0·5 |
| 3·5 | 13·7 | 0·8 | 12 | 2·7 | 0·4 |
| 4 | 12·9 | 0·7 | 12·5 | 2·3 | 0·5 |
| 4·5 | 12·2 | 0·8 | 13 | 1·8 | 0·5 |
| 5 | 11·4 | 0·9 | 13·5 | 1·3 | 0·4 |
| 5·5 | 10·5 | 0·7 | 14 | 0·9 | 0·3 |
| 6 | 9·8 | 0·7 | 14·5 | 0·6 | 0·5 |
| 6·5 | 9·1 | 0·8 | 15 | 0·1 | 0·4 |
| 7 | 8·3 | 0·6 | 15·5 | +0·3 | 0·5 |
| 7·5 | 7·7 | 0·6 | 16 | 0·8 | 0·35 |
| 8 | 7·1 | 0·6 | 16·5 | 1·15 | 0·45 |
| 8·5 | 6·5 | | 17 | 1·6 | |

Der Versuch wurde mit andern Proben viermal wiederholt mit demselben Ergebnis.

Wir verfuhren nun folgendermassen: Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung wurde auf etwa —40° abgekühlt; der ausgeschiedene Bodenkörper wurde mittels absoluten Alkohols, der gleichfalls auf diese Temperatur abgekühlt war, gründlichst ausgewaschen und nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffes in ein kleines Vakuumgefäss gegeben, das einen Platinrührer, sowie ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer (+ 1 bis — 20°) enthielt. Eine Alkoholschicht schützte den Phosphor gegen Einwirkung der Luft. Unter fortwährendem Rühren wurde nun jede halbe Minute der Stand des Thermometers notiert. So wurde gefunden (siehe Tabelle 3):

Es ergibt sich hieraus ohne weiteres, dass irgend eine Umwandlung nicht stattgefunden hat.

### 4. Entmischungserscheinungen.

16. Die unter a, b und c beschriebenen Versuche liefern den Beweis, dass irgend eine Umwandlung des bei tiefen Temperaturen vorhandenen Bodenkörpers nicht vorliegt, dass wir somit auch dann reinem Phosphor in derselben allotropen Form wie bei Zimmertemperatur gegenüberstehen.

Damit ist dann gleichfalls bewiesen, dass in der Löslichkeitskurve kein Knick vorliegt (im Gegensatz zu Girans Mitteilung), sondern dass die in Fig. 3 gezeichnete angezogene Kurve den wahren Tatbestand darstellt. Dann stehen wir hier aber einem neuen (dritten) Falle gegenüber, wo Entmischung in unterkühlten Flüssigkeiten vorliegt.

Die beiden bisher bekannten Fälle sind:

1. das von Alexejew[1]) untersuchte System Salicylsäure—Wasser;

2. das von Bakhuis Roozeboom[2]) studierte System Wasser—Kaliumsalz des Trinitrophenylnitramins.

Wir haben uns durch den vorläufigen, qualitativen Nachweis des Eintretens der betreffenden Erscheinungen davon überzeugt, dass wir hier beim Phosphor-Schwefelkohlenstoff einem derartigen Falle gegenüberstehen. Da sie sich hier sehr leicht demonstrieren lassen, liefert dieses System ein sehr schönes Objekt zu einem

### Vorlesungsversuch.

17. Eine bei etwa —3·5° gesättigte (vgl. Tabelle 1) Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung wird in ein etwa 20 cm langes, 4 mm weites, am untern Ende geschlossenes Glasrohr gegeben. Man kühlt zunächst

[1]) Wied. Ann. **28**, 330 (1886).

[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 257 (1889).

in festem Kohlendioxyd ab, wobei die Flüssigkeit erstarrt. Das Röhrchen lässt sich nun bequem vor der Lampe zuschmelzen. Sodann setzt man es vertikal in den in Fig. 2 gezeichneten Kryostaten ein, den man auf etwa — 8° abkühlt. Es tritt nun zunächst die charakteristische Trübung ein, die von einer Trennung in zwei klaren Schichten gefolgt wird. Kühlt man weiter ab, so dass sich eine Spur Bodenkörper bildet, so verschwinden die Schichten, und die ganze Masse erstarrt. Durch Erwärmen, bis zum Verschwinden der letzten Spur des Bodenkörpers erhält man wieder eine Flüssigkeit, mit der sich der Versuch wiederholen lässt.

18. Die Mischgrenze der unterkühlten Flüssigkeiten werden wir später quantitativ festlegen.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass die von Giran bestimmte Löslichkeitskurve des weissen Phosphors in Schwefelkohlenstoff dem Tatbestande nicht entspricht;

2. dass die von ihm beobachteten Erscheinungen nicht der Bildung einer Verbindung $12P + CS_2$ zuzuschreiben sind;

3. dass eine bisher unbekannte allotrope Form des weissen Phosphors bei tiefen Temperaturen nicht vorliegt;

4. dass die Form der von uns ermittelten Löslichkeitskurve auf Entmischungserscheinungen bei tiefern Temperaturen hinweist, die tatsächlich zur Beobachtung gelangten.

### Nachschrift während der Korrektur.

Soeben kommt uns eine Abhandlung zu Gesicht, in der die Herren O. Flaschner und J. G. Rankin[1]) die Schmelz- und Sättigungskurven der Systeme: substituierte Benzoesäuren und Wasser, eingehend beschreiben. Da mehrere dieser Systeme die oben beim Phosphor—Schwefelkohlenstoff gefundene Form der Löslichkeitskurve (bzw. Entmischungserscheinungen) aufweisen, ist das von uns studierte System als das siebente Beispiel zu betrachten.

[1]) Monatshefte für Chemie **31**, 231 (1910).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium
Februar 1910.

# Zur Frage der Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe.

Von

**C. Zenghelis.**

(Eingegangen am 31. 1. 10.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in dieser Zeitschrift eine Abhandlung: „Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes“[1]), veröffentlicht.

Einige von meinen Experimenten wurden inzwischen von den Herren A. Stock und H. Heinemann[2]) und Herrn H. Landolt[3]) wiederholt, und die erhaltenen Resultate waren nicht dieselben. Beide haben keinen Durchgang von Dämpfen durch die Glaswandungen bei den untersuchten Fällen konstatieren können.

Dieser Widerspruch veranlasste mich zur Nachprüfung der entsprechenden, von mir früher gemachten Versuche, um die Ursache dieses Widerspruches, soweit es möglich, zu finden. Die erhaltenen Resultate dieser neuen Versuche werde ich hier auseinander setzen.

**Versuch I.**

In ein zylinderförmiges Glasgefäss von etwa 260 ccm Inhalt und 0·9—0·12 mm Wandstärke aus gewöhnlichem, fehlerfreiem Glas tat ich zwei Silberblätter. Ich evakuierte bis zu $^2/_3$ Atmosphären, verschmolz das Glas und stellte es in ein durch Paraffin von aussen verschlossenes Gefäss, in welchem sich grob pulverisiertes Jod befand.

Nach zwei Tagen wurde an zwei verschiedenen Punkten des Silbers eine sehr deutliche goldige Farbe bemerkbar. Nach vier Tagen war der Angriff an denselben Teilen deutlicher und zeigte sich auch noch an andern. Der Angriff wurde nach und nach an den einzelnen Stellen stärker, während der grössere Teil noch nach Verlauf von drei Monaten unangegriffen blieb, wie es auch bei meinen frühern Versuchen geschehen war. Am stärksten wurde es an einem Punkt (Fleck von 5 mm Diameter) hart am Boden auf der diesem zugekehrten Seite des Silbers angegriffen, welches sich im Verlauf von etwa einem Monat schwärzte. Dieses Stück, von 0·0015 g Gewicht, hinterliess beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure einen schwarzen Rückstand, während unangegriffene Teile desselben Blattes sich vollständig lösten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 341 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2013 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 169 (1909).

Dasselbe geschah in der gleichen Weise mit einem Destillierkolben von 320 ccm aus demselben Vorrat, aus dem ich bei meinen ältern Versuchen die Kolben entnommen hatte. Der Angriff durch Jod war sogar stärker, als bei dem entsprechenden ältern Versuch. Ein Stück des Blattes nach drei Monaten mit reiner Salpetersäure behandelt, hinterliess einen in verdünntem Ammoniak unlöslichen Rückstand.

Endlich benutzte ich einen Erlenmeyerschen Kolben und verfuhr in gleicher Weise, doch ohne zu evakuieren. An der Zuschmelzungsstelle bemerkte ich, dass ein sehr kleiner Teil des Glases kristallinische Struktur zeigte (undurchsichtig geworden war).

Der Angriff geschah schnell und stark, doch in anderer Weise. Die der Zuschmelzungsstelle zunächst liegenden Blätter schienen vom vierten Tage an matt, ohne goldig zu werden. Der Angriff verbreitete sich mit der Zeit in ähnlicher Weise, und die Blätter wurden in einem Monat wie durch den Joddampf angefressen.

Ganz analoge Erscheinungen bemerkte ich an einem ähnlichen Kolben, welcher Bromdampf ausgesetzt war.

**Versuch II.**

Verfahren wie bei Versuch I, doch wurden die Glasgefässe in eine Bromatmosphäre gestellt.

An dem zylinderförmigen Gefäss bemerkte ich nach zwölf Tagen, dass das Silberblatt an einigen Stellen etwas matt geworden war. Der verschmolzene Teil zeigte sich auch mit starker Lupe nicht fehlerhaft. Keine goldige Farbe, selbst nach drei Monaten, war zu bemerken. In verdünnter Salpetersäure gelöst, hinterblieb ein sehr leichter, weisser Rückstand, welcher sich in einigen Tropfen sehr verdünnten Ammoniaks mit geringer Schwierigkeit auflöste.

An dem Destillierkolben habe ich nach dem Verlauf von drei Monaten einen undeutlichen Angriff, und zwar nur auf einem Teil des Silberblattes, konstatieren können.

**Versuch III.**

Ich blies einen den frühern ähnlichen Destillationskolben an vier verschiedenen Stellen zu nussgrossen Erhöhungen, ohne dass das Glas dadurch viel dünner wurde, und verfuhr in gleicher Weise mit Joddampf. Ich konstatierte erst nach sechs Tagen durch die Bildung einer sehr schwachen, goldigen Farbe an einigen Rändern einen leichten Angriff, der nach und nach stärker wurde, doch immer nicht so stark, wie bei dem Destillierkolben von Versuch I.

Landolt hat die Bemerkung gemacht, dass auch die Zimmerluft auf Silberblättchen einwirkt, so dass einige solche, im offenen Becherglase aufgehängt, nach 24—30 Tagen begannen, entweder gelbe Flecken oder eine gleichmässige gelbliche Farbe anzunehmen, und schreibt dies der Undichtigkeit der Gasleitung zu, wodurch etwas schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas in das Zimmer gelangte.

Die grosse Empfindlichkeit dieser Silberblättchen gegen Dämpfe hatte ich schon längere Zeit bemerkt. Sie gab mir eben den Anstoss, die Verdampfbarkeit fester Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur durch dieselbe zu prüfen. Deswegen hatte ich immer die Silberblätter vor deren Anwendung sorgfältig bei stärkerm Licht mit der Lupe untersucht, ob sie solche Flecken hätten, welche besonders an den Rändern vorkommen, und nicht selten solche selbst bei frisch gekauften gefunden und diese verworfen.

Dass aber die gemachten Beobachtungen von diesem Verdacht frei sind, nämlich eines Angriffes durch Leuchtgas, welches auch durch die Paraffinschicht in die Gefässe diffundieren konnte, das ist ausser vielen analytischen und in meinen frühern Mitteilungen erwähnten Bestimmungen, auch durch einen dazu jetzt gemachten Vergleich bewiesen.

Ich habe Silberblättchen in ein umgekehrt auf eine Glasplatte gesetztes Becherglas getan, durch eine sehr leichte Schicht von geschmolzenem Paraffin von aussen gedichtet und das Ganze unter eine Gasglocke gesetzt, welche ich durch passende Anordnung mit Leuchtgas füllte, welches ich von Zeit zu Zeit erneuerte. Während dreier Monate sah ich nicht den geringsten Angriff an den Silberblättern.

A. Stock und H. Heinemann sprechen auch den Verdacht aus, dass auch bei meinen ältern Versuchen der beobachtete Angriff nicht von dem darunter liegenden Körper selbst, sondern von dem äusserlich zum Abschluss der Gefässe benutzten Paraffin vielleicht herstamme.

Obschon die Zusammensetzung dieser goldfarbigen Verbindungen damals in vielen Fällen analytisch, in manchen Fällen sogar quantitativ bestimmt wurde, so habe ich auch jetzt, um jeden Gedanken auszuschliessen, eine Einwirkung könnte auch von Paraffin herstammen, folgenden Versuch gemacht. Einen geräumigen Glasbecher setzte ich auf eine Glasunterlage, welche ganz mit einer Schicht Paraffin bedeckt war. Darüber hängte ich in minimaler Entfernung einige Silberblätter auf; eins liess ich auf der Paraffinschicht selbst aufliegen. Das Ganze wurde luftdicht durch Paraffin von aussen geschlossen. Selbst nach drei Monaten konnte ich nicht die geringste Spur eines Angriffes bemerken.

Ausser diesen Versuchen machte ich andere, wodurch ich den vermutlichen Durchgang auch durch Gewichtsbestimmung konstatieren wollte. Zuerst nahm ich schon im vorigen Juni drei zylindrische Glasgefässe von derselben Grösse und Dicke wie bei Versuch I, erwärmte dieselben in verdünnter Schwefelsäure während dreier Tage auf 40—50°, nachdem ich sie in ammoniakhaltigem Wasser längere Zeit ausspülte und während eines Tages bei 100° trocknete. In das Gefäss (*A*) tat ich 1 g pulverisiertes Jod, in das andere (*B*) 0·4 ccm Brom, das dritte behielt ich leer. Alle drei Gefässe wurden zugeschmolzen und auf eine feine Ruprechtsche Wage (Empfindlichkeit 0·1 mg bei 200 g Belastung) gestellt und gewogen. Das leere Gefäss benutzte ich als Gegengewicht. Jede Ablesung geschah, nachdem die Gefässe wenigstens zwei Stunden lang auf der Wage gestanden hatten.

Gefäss *A* (mit Jod).

| | Mehrgewicht als im leeren Gefässe |
|---|---|
| 25. Juni 1909 | 3·97615 g |
| 26. „ „ | 3·97610 |
| 27. „ „ | 3·97610 |

Nachdem das Gefäss etwa drei Monate neben der Wage in demselben abgeschlossenen Raum gestanden hatten:

| | |
|---|---|
| 28. September 1909 | 3·97555 g |
| 6. Oktober „ | 3·9755 |
| 11. „ „ | 3·9755 |
| 20. „ „ | 3·9755 |
| 3. November „ | 3·9755 |
| 18. „ „ | 3·97565 |
| 10. Dezember „ | 3·9755 |
| 25. Januar 1910 | 3·9756 |

Gefäss *B* (mit Brom).

| | Mehrgewicht |
|---|---|
| 25. Juni 1909 | 2·2097 g |
| 26. „ „ | 2·2098 |
| 27. „ „ | 2·2098 |
| 28. September „ | 2·2097 |
| 6. Oktober „ | 2·2097 |
| 11. „ „ | 2·20965 |
| 20. „ „ | 2·20965 |
| 3. November „ | 2·20965 |
| 18. „ „ | 2·20970 |
| 25. Januar 1910 | 2·20965 |

Dann benutzte ich weiter zwei Destillierkolben wie bei Versuch II von 320 ccm Inhalt, welche ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure usw. behandelt waren. Zwei davon wurden, der eine (*C*) mit 2 g Jod, der

zweite (*D*) mit 0·8 ccm Brom versehen, zugeschmolzen und gegen einen gleichen leeren Kolben gewogen.

Kolben *C* (mit Jod).

| | Mehrgewicht |
|---|---|
| 23. September 1909 | 9·7887 g |
| 24. „ „ | 9·78865 |
| 28. „ „ | 9·78855 |
| 6. Oktober „ | 9·7887 |
| 22. „ „ | 9·78875 |
| 18. November „ | 9·78865 |

Kolben *D* (mit Brom).

| | |
|---|---|
| 29. September 1909 | 9·4253 g |
| 2. Oktober „ | 9·4251 |
| 5. „ „ | 9·4249 |
| 22. „ „ | 9·4236 |
| 19. November „ | 9·4200 |
| 11. Dezember „ | 9·4195 |
| 25. Januar 1910 | 9·4096 |

Endlich wurde mit einem 400 ccm fassenden und mit 5 g Jod versehenen Erlenmeyerschen Kolben in gleicher Weise versucht, an dessen Zuschmelzungsstelle eine leicht undurchsichtige, kristallinische Struktur zu sehen war.

| | Mehrgewicht |
|---|---|
| 26. September 1909 | 0·15385 g |
| 28. „ „ | 0·15375 |
| 5. Oktober „ | 0·15375 |
| 15. November „ | 0·15365 |
| 12. Dezember „ | 0·15355 |

Aus diesen letzten Gewichtsversuchen geht hervor, dass die verschiedenen Glasgefässe sich verschieden in bezug auf die Durchlässigkeit verhalten. Während man bei dem Erlenmeyerschen Kolben in regelmässiger Weise mit der Zeit sehr kleine Gewichtsabnahmen bemerkte, welche im Verlauf von 75 Tagen 0·3 mg betrugen, zeigte der eine der Kolben (*C*) und das zylindrische Gefäss (*B*) gar keine deutliche, der Kolben (*A*) nur anfangs und später keine und der ähnliche Kolben (*D*) eine bedeutend grössere Abnahme bis zu 15·7 mg.

So halte ich denn das Vorkommen von unsichtbaren Durchgängen im Glas, durch welche Gase und Dämpfe durchgehen können, für eine sehr oft und regelmässig vorkommende Erscheinung, wenigstens bei Gläsern, welche nicht zu dick sind.

In meiner frühern Abhandlung über dasselbe Thema[1]) liess ich es unentschieden, ob dieser Durchgang durch die Poren des Glases oder auf andere Weise geschehe. Wenn man jetzt berücksichtigen will: 1. die schon früher von verschiedenen Forschern[2]) und namentlich von Landolt[2]) und Heydweiller auf die Durchlässigkeit des Glases hin gemachten Beobachtungen; 2. die negativen Resultate, welche Landolt einerseits, A. Stock und H. Heinemann anderseits erhalten haben; 3. meine frühern und meine jüngsten Beobachtungen, wodurch unter anderm gezeigt wurde, dass der Angriff der Silberblätter in bestimmten Stellen des Glases stattfindet, welche sich bezüglich der Beschaffenheit nicht von dem übrigen Glas unterscheiden, dass sich gleiche Glasgefässe desselben Ursprunges in diesem Sinn verschieden verhalten usw., so kommt man vielmehr zu dem Schlusse, dass die Erscheinung sehr viel Zusammenhang mit der Struktur des Glases hat. Wahrscheinlich wird dieselbe von einer mehr oder weniger der krystallinischen nahe kommenden Struktur begünstigt, selbst wenn sie äusserlich gar nicht bemerkbar ist.

In welchem Masse aber die Durchlässigkeit von der Beschaffenheit des Glases abhängt, ist eine Sache, die erst klar gestellt werden kann, wenn man zahlreichere Versuche mit Gläsern, die bezüglich der chemischen Konstitution, dem Alter, der Homogenität, der Bearbeitung usw. verschieden sind, angestellt haben wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 357 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 357 (1909).

Athen, Universitätslaboratorium.

# Die Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol.

Von

**M. Centnerszwer.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 2. 09.)

Gelegentlich meiner Versuche zur Bestimmung der kritischen Temperaturen der Salzlösungen habe ich gesehen, wie einige dieser Lösungen beim Erwärmen noch weit unterhalb der kritischen Temperatur die gelösten Salze ausscheiden. Da die Verminderung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung noch immerhin zu den Seltenheiten gehört[1]), so erschien es mir wünschenswert[2]), an einem Beispiel wenigstens den Verlauf der Löslichkeitslinie in einem weitern Temperaturbereich festzulegen. Als solches Beispiel wurde Kaliumjodid in Methylalkohol gewählt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit dieses Salzes von der Temperatur darstellt, kann auch für andere schwer schmelzbare Salze in leicht flüchtigen Lösungsmitteln als typisch gelten. Ihre Untersuchung hat insofern den Erwartungen entsprochen, als hierbei die Existenz eines ausgeprägten Maximums der Löslichkeit festgestellt werden konnte[3]).

Wegen der hohen Drucke konnte keine der bekannten „analytischen" Methoden[4]) verwendet werden. Man war auf die weniger genaue, aber zugänglichere synthetische Methode von Alexejev[5]) angewiesen. Ihre Fehler kommen hier weniger in Betracht, da die Aufmerksamkeit vorläufig nur auf die Feststellung des Verlaufes der Löslichkeitskurve gerichtet war.

Es wurde folgendermassen gearbeitet. Eine Anzahl von starkwandigen Röhren (10 cm Länge, 0·4 cm innerm Durchmesser und 0·3 cm

[1]) Lieben, Monatsh. f. Chemie 15, 404 (1894); Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 718 (1906).

[2]) Auf das allgemeine Interesse derartiger Untersuchungen hat Roozeboom in seinem klassischen Werk hingewiesen: Heterogene Gleichgewichte, S. 230, Braunschweig 1904.

[3]) Bei der Ausführung der Messungen bin ich von Herrn stud. J. Goldberg in dankenswerter Weise unterstützt worden.

[4]) Rothmund, Löslichkeit, S. 23, Leipzig 1907.

[5]) Wied. Ann. 28, 330 (1886); Guthrie, Phil. Mag. [5] 18, 105 (1884).

Wandstärke) wurde mit gewogenen Mengen des Kaliumjodids und Methylalkohols beschickt und luftfrei zugeschmolzen. Die Röhren waren bis zur Hälfte gefüllt. Man erwärmte sie langsam in einem elektrisch erhitzten Luftbad, welches zur Bestimmung der kritischen Konstanten konstruiert war. Man beobachtete die Temperatur, bei welcher eine vollständige Auflösung des Salzes, wie auch — umgekehrt — der Anfang einer Kristallisation stattfand. Diese Temperatur wurde durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen ziemlich scharf festgelegt. In allen Fällen blieben nach einem mehrmaligen Hin- und Hergang Kristalle in der Kapillare der Versuchsröhre nach. Ihre Menge war zu gering, um auf den Wert der Löslichkeit einen bedeutendern Einfluss auszuüben, ihre Anwesenheit aber zur Aufhebung der Übersättigung sehr willkommen.

Für jede Röhre liessen sich zwei Temperaturen des Gleichgewichtes beobachten: bei der niedrigern Temperatur trat eine vollständige Lösung ein, bei einer höhern fand eine Ausscheidung des Gelösten statt.

In der folgenden Tabelle sind unter $p$ die Konzentrationen der gesättigten Lösungen (in Grammen $KJ$ auf 100 g Lösung) angegeben, unter $t_1$ die Temperaturen der völligen Auflösung und unter $t_2$ die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung des Salzes.

Löslichkeit des $KJ$ in $CH_3OH$.

| $p$ | $t_1$ | $t_2$ |
|---|---|---|
| 8·64 % | — | 266° [1] |
| 12·95 | 0° [2] | — |
| 14·2 | 20 [3] | — |
| 14·6 | — | 262 |
| 14·97 | 25 [2] | — |
| 19·2 | 85 | 256 |
| 26·8 | 115 | 242 |
| 28·9 | 144 | 229 |
| 29·6 | 188 | 196 |
| 33·0 [4] | — | — |

Jeder Konzentration entsprechen zwei Sättigungstemperaturen, welche umso näher aneinander rücken, je grösser die Konzentration gewählt wird. Bei 29·6 % $KJ$ ist aber die maximale Löslichkeitsgrenze erreicht.

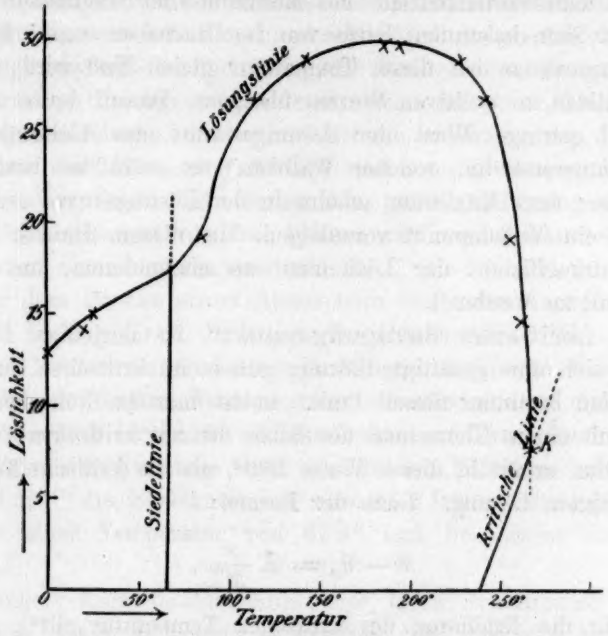
[1] Kritische Temperatur der gesättigten Lösung.

[2] Nach den Messungen von Walden, Organische Lösungsmittel V, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 714 (1906).

[3] Nach Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 783 (1892); Seidell, Solubilities, S. 252 (1907).

[4] Bei keiner Temperatur tritt vollständige Lösung ein.

Trägt man die erhaltenen Werte in ein Koordinatennetz ein, so erhält man die Lösungskurve, welche in der Figur dargestellt ist. Sie




Löslichkeit des Kaliumjodids in Methylalkohol.

entspricht allerdings nicht dem konstanten Druck einer Atmosphäre, auf den sich die meisten Lösungskurven beziehen, sondern einem konstanten Volumen, weil doch die Löslichkeit in geschlossenen Röhren bei konstantem Füllungsgrade (0·5) gemessen wurde. Der Typus der Kurve wird aber dadurch nicht wesentlich geändert, da der Druck auf die Löslichkeit fester Stoffe nur einen geringen Einfluss ausübt.

Die Gestalt der Lösungskurve des Kaliumjodides entspricht also dem Typus 5, der von Ostwald[1]) gezeichneten Lösungslinien, jedoch mit dem Unterschiede, dass unsere Kurve nicht im Schmelzpunkt der gelösten Substanz endet, sondern durch den kritischen Sättigungspunkt ihren Abschluss findet. Daher hat unsere Kurve nur ein Maximum, aber kein Minimum, wie der Ostwaldsche Typus 5. Dass dieser Fall bei den Salzlösungen häufig vorkommen muss, hat schon

[1]) Lehrb. d. allg. Chemie II, 2, 794, Leipzig 1896—1902; Rothmund, Löslichkeit, S. 60. Leipzig 1907; Findlay, Phasenlehre, S. 68, Leipzig 1907. Schon Le Chatelier hat diesen Typus als den allgemeinen anerkannt: Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie I, 1057 (1891).

Roozeboom[1]) betont. Jedoch ist bei keinem Salz die Lösungslinie bis zu diesem Punkt hinauf systematisch untersucht worden[2]).

Aus dem Vorhandensein des Maximums der Löslichkeit bei 192° folgt nach dem bekannten Satze von Le Chatelier-van 't Hoff, dass die Lösungswärme bei dieser Temperatur gleich Null wird, indem sie von negativen zu positiven Werten übergeht. Darauf deutet schon der auffallend geringe Wert der Lösungswärme des Kaliumjodids bei Zimmertemperatur hin, welchen Walden[3]) zu — 7·52 kal. bestimmt hat.

Ausser dem Maximum scheint in der Lösungskurve zwischen 25 und 80° ein Wendepunkt vorzuliegen. In diesem Punkte fängt der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit an abzunehmen, um bei 192° gleich Null zu werden[4]).

Der „kritische Sättigungspunkt" ist derjenige Punkt, in welchem sich eine gesättigte Lösung gerade im kritischen Zustand befindet. Man bestimmt diesen Punkt, indem man im Röhrchen Methylalkohol mit einem Überschuss des Salzes bis zur kritischen Temperatur erhitzt. Man erhält in dieser Weise 266°, als die kritische Temperatur der gesättigten Lösung. Nach der Formel:

$$\vartheta - \vartheta_0 = K\frac{s}{ML},$$

welche für die Erhöhung der kritischen Temperatur gilt[5]), lässt sich dann der Gehalt der bei 266° gesättigten Lösung. berechnen. Der Berechnung ist der Wert: $K = 56500$ zugrunde gelegt[6]), woraus sich der Gehalt $p = 8{\cdot}64\,\%$ $KJ$ ergibt.

### Besondere Punkte.

Die Mannigfaltigkeit der heterogenen Gleichgewichte, welche sich bei Anwesenheit einer (oder zweier) fester Phasen, d. h. in gesättigten Lösungen einstellen, ist von Roozeboom[7]) in vollständig erschöpfender

[1]) Heterog. Gleichgew. 1904, S. 226, 382.

[2]) Qualitativ ist dieser Typus nachgewiesen in den Versuchen von Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30**, 485 (1880); Smits, Z. f. Elektroch. **9**, 663 (1903); Büchner, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 674 (1906); Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 552 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 492 (1907).

[4]) Ähnliche Wendepunkte hat B. N. Menschutkin in grosser Zahl festgestellt; vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, 399 (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 427 (1903).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 362 (1907).

[7]) Heterogene Gleichgewichte, Braunschweig 1904, S. 328.

Weise entwickelt worden. Roozeboom hat, als erster, alle besondern Punkte an der Hand seiner Raumfigur klassifiziert, alle möglichen Typen der Lösungen auf Grund des Vorkommens dieser Punkte und ihrer Reihenfolge vorausbestimmt und schliesslich die geschaffene Theorie auf wichtige geologische und technische Prozesse anzuwenden gelehrt.

Unter allen Gleichgewichten des Systems: $KJ + CH_3OH$, an denen drei Phasen teilnehmen können, interessieren uns am meisten diejenigen, bei welchen eine feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase koexistieren. Wir haben dann festes Salz, gesättigte Lösung und deren Dampf. Bei Gegenwart von drei Phasen und zwei Bestandteilen muss unser System ein univariantes sein.

Unter dem Drucke einer Atmosphäre bildet der Kochpunkt einer gesättigten Lösung einen derartigen Dreiphasenpunkt. Man kann die Lage dieses Punktes auf Grund der Messungen von Kerler[1]) berechnen, welcher die molekulare Erhöhung der Siedetemperatur des $CH_3OH$ durch $KJ$ zu 12·2 bestimmte. Zeichnet man auf Grund dieser Bestimmungen unter der Annahme einer genügenden Konstanz der „molaren Siedeerhöhung" die Siedekurve, so schneidet letztere die Löslichkeitskurve bei einer Temperatur von 67·6° und bei einem Gehalt von 17·5 % $KJ$.

Verlängert man die Siedelinie über ihren Schnittpunkt mit der Lösungslinie hinaus, so kommt es zuweilen vor, dass sich beide nochmals im zweiten Punkte schneiden. Es ist das der von Roozeboom und Smits[2]) entdeckte „zweite Kochpunkt". Er würde in unserm System dem Erstarrungspunkt einer mit „gasförmigem" Methylalkohol gesättigten Jodkaliumschmelze entsprechen. Wegen der hohen Schmelztemperatur des Kaliumjodids ist es wahrscheinlich, dass dieser „zweite Kochpunkt" in der Nähe des Schmelzpunktes des Salzes (705°) liegen wird.

Wählt man als die veränderliche Variable das Volumen des Systems, so hat man den Einfluss des Füllungsgrades der Röhrchen auf das Gleichgewicht zu untersuchen. Es lässt sich voraussehen, dass in der Nähe der kritischen Temperatur dieser Einfluss sich am meisten äussern wird.

Um diesen Einfluss zu ermitteln, bereitete ich eine Reihe von Röhrchen, welche bei verschiedenem Füllungsgrade einen Überschuss des Kaliumjodids enthielten, und bestimmte diejenigen Temperaturen, bei denen die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwand

[1]) Dissertation Erlangen 1904; Carrara, Gazz. Chim. **26**, I, 187 (1896).

[2]) Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Dezember 1901; Skirrow und Calvert, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 217 (1901).

(Taupunkte und Siedepunkte). Es erwies sich, dass die Grenztemperatur mit steigendem Füllungsgrade steigt, im kritischen Punkte (bei 266°) ein Maximum erreicht, um bei noch höhern Füllungsgraden wiederum zu fallen. Die folgende Tabelle veranschaulicht diese Verhältnisse:

Grenztemperaturen der gesättigten Jodkaliumlösungen.

| | Füllungsgrad | Grenztemperatur |
|---|---|---|
| ↓ | 0·15 | 243·4° |
| ↓ | 0·25 | 261·4 |
| ↓ | 0·29 | 263·6 |
| ↓ | 0·35 | 264·4 |
| ⟷ | 0·46 | 266·6 |
| ↑ | 0·50 | 263·9 |

Die Zahlen zeigen eine bemerkenswerte Analogie mit dem Verhalten der Lösungen von Nichtelektrolyten[1]): auch in Lösungen des Anthrachinons und ähnlicher Stoffe in flüssigem $SO_2$ konnte man eine maximale Grenztemperatur im kritischen Punkte beobachten. Aber in Lösungen der Nichtelektrolyte traten bei geringen Füllungsgraden die interessanten Erscheinungen der retrograden Kondensation ein[2]); in den Lösungen des Kaliumjodids liessen sich diese Erscheinungen niemals beobachten. Ihr Auftreten ist auch sehr unwahrscheinlich aus dem Grunde, weil ein Wiedererscheinen der Flüssigkeit oberhalb der kritischen Temperatur der Lösung durch ein starkes Anwachsen der Löslichkeit hervorgerufen wird, während in unserm Fall die Löslichkeit, wie oben dargelegt wurde, mit der Temperatur abnimmt.

Man darf auf Grund dieser Beobachtungen schliessen, dass die kritische Temperatur der gesättigten Lösung von $KJ$ in Methylalkohol zugleich die höchste Temperatur ist, bei welcher eine Koexistenz des festen Salzes mit flüssiger Lösung möglich ist, und dass der kritische Sättigungspunkt den natürlichen Endpunkt der Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol bildet.

### Andere Salze.

Ausser dem Kaliumjodid unterwarf ich einer vorläufigen Untersuchung noch verschiedene andere Salze in Methylalkohol. In den meisten Fällen erhielt ich ganz analoge Resultate: zunächst eine Auflösung des Salzes beim Erwärmen, später eine Ausscheidung bei der Annäherung an die kritische Temperatur. Im kritischen Punkte selbst

[1]) Centnerszwer u. Teletow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 69 (1904).

[2]) Smits, Z. f. Elektroch. **9**, 663 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 213; **52**, 587 (1905); Centnerszwer und Teletow, loc. cit.

ist die Löslichkeit meist so gering, dass der kritische Punkt der gesättigten Lösungen sich nicht wesentlich von der kritischen Temperatur des reinen Lösungsmittels unterscheidet. Unter der Annahme der Konstante der molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur des Methylalkohols zu 56500 können wir die Löslichkeit der untersuchten Salze im kritischen Punkte berechnen.

In der Tabelle sind unter $\Delta$ die Erhöhungen der kritischen Temperatur, unter $p$ die daraus berechneten Löslichkeiten und unter $\tau$ die Schmelztemperaturen der untersuchten Salze zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass diejenigen Salze, deren Schmelzpunkt höher liegt als die kritische Temperatur des Methylalkohols, noch weniger löslich sind als das Kaliumjodid.

Löslichkeit der Salze bei der kritischen Temperatur.

| Salz | $\Delta$ | $p$ | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| $KCl$ | 0° | 0 % | 790° [1] |
| $NaCl$ | 1·2 | 0·1 | 820 [1] |
| $KBr$ | 1·2 | 0·2 | 750 [1] |
| $BaBr_2$ | 0·7 | 0·4 | 880 [1] |
| $NaBr$ | 5·0 | 0·9 | 765 [1] |
| $HgCl_2$ | 2·6 | 1·2 | 287 [2] |
| $CdCl_2$ | 4·6 | 1·5 | 590 [1] |
| $KJ$ | 26·0 | 8·6 | 705 [1] |
| $HgBr_2$ | leicht löslich bei der kritischen Temperatur | | 236 [2] |
| $HgJ_2$ | | | 254 [3] |
| $CdJ_2$ | | | 350 [1] |

Indem wir das Resultat der angeführten Messungen verallgemeinern, können wir feststellen, dass das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten gegenüber den Elektrolyten in dem Masse sich verringert, wie sich der Zustand der Flüssigkeit dem kritischen Zustand nähert.

Schon Abegg und Bodländer[4]) haben darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit der Salze direkt von ihrer „Elektroaffinität" abhängt,

[1]) Ruff und Plato, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

[2]) Carnelley und Carleton-Williams, Journ. Chem. Soc. **37**, 125 (1880).

[3]) Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 496 (1900).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 457 (1899); Abegg, ebenda **39**, 359 (1904). Walden hat in seinen Studien über „Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel" einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen der dissociierenden Kraft der Medien und ihrem Lösungsvermögen gegenüber dem als „Normalelektrolyt" verwendeten Tetraäthylammoniumjodid gefunden: Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 702 (1906). Bei konstanter Temperatur lösen verschiedene Flüssigkeiten denselben Elektrolyt bis zu einem und demselben Dissociationsgrad auf (im Mittel $a = 0{\cdot}48$ bei 25°).

dass mit andern Worten die Eigenschaft, sich zu lösen, nicht den Salzen, sondern vielmehr ihren Ionen zukommt. Anderseits ist bekannt, dass das Ionisierungsvermögen der Flüssigkeiten als eine Funktion der Temperatur erscheint. Durch Messungen am flüssigen Schwefeldioxyd[1]) ist festgestellt worden, dass die molekulare Leitfähigkeit der Salze bis zu einer bestimmten Grenze mit der Temperatur steigt, dann aber stetig sich vermindert, wenn die Temperatur der Lösung sich der kritischen nähert. Franklin und Kraus[2]) haben dasselbe für Lösungen im flüssigen $NH_3$ bewiesen. In Lösungen des Kaliumjodids in Methylalkohol hat Kraus[3]) ein Maximum der Leitfähigkeit bei 166° beobachtet, also etwas unterhalb derjenigen Temperatur, bei welcher ein Maximum der Löslichkeit gemessen wurde. Durch eine schöne Untersuchung haben Noyes und Coolidge[4]) nachgewiesen, dass ähnliche Erscheinungen auch in wässerigen Salzlösungen oberhalb 300° auftreten.

Durch die oben angeführten Untersuchungen ist also ausser Zweifel gesetzt, dass zwischen der Löslichkeit der Salze und ihrem Dissociationsgrade ein Zusammenhang besteht; da aber der Dissociationsgrad in der Nähe der kritischen Temperatur in allen bekannten Fällen abnimmt, so darf man vermuten, dass die Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol als typisch für alle diejenigen Fälle gelten kann, in denen die Schmelztemperatur des Salzes oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels liegt.

## Zusammenfassung.

Die Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol besitzt ein Maximum bei 192° und endet im kritischen Sättigungspunkt. Denselben Typus der Löslichkeitskurve zeigen auch andere hoch schmelzbare Salze in leicht flüchtigen Lösungsmitteln.

[1]) Hagenbach, Physik. Zeitschr. **1**, 481 (1900); Wied. Ann. [4] **5**, 276 (1901); Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 546 (1902); Eversheim, Ann. d. Physik [4] **8**, 539 (1902); **13**, 492 (1904); Physik. Zeitschr. **4**, 503 (1903).

[2]) Amer. Chem. Journ. **24**, 83 (1900).

[3]) Phys. Rev. **18**, 40; 89 (1904).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 323 (1903); Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 335 (1908).

Riga, Polytechnisches Institut, Physik.-chem. Laboratorium, Januar 1910.

# Über Erstarrungserscheinungen binärer Gemenge der gesättigten, einwertigen Fettsäuren und des Wassers[1]).

Von

Dr. Rezsö Balló.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut Nr. 2 der Budapester Königl. Ungarischen Universität.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 09.)

Herr Assistent Gyula Weszelszky machte mich auf jene merkwürdigen Resultate aufmerksam, die Adolf Netzasek in seiner Dissertation über die Gefrierpunktserniedrigungen bei wässerigen Lösungen der Ameisen- und Essigsäure mitteilt. Sämtliche Forscher erzielten gleiche Resultate, und sie erklärten die abnormal kleine Erniedrigung des Erstarrungspunktes bloss durch die Association, obzwar auch ein anderer Grund dabei eine bedeutsame Rolle spielen kann: die Bildung von Mischkristallen. Meine Experimente bezwecken die Entscheidung der Frage: Wäre der Hauptgrund des erwähnten abnormalen Fallens des Erstarrungspunktes nicht in der Bildung von Mischkristallen zu suchen?

Die Erniedrigung des abnormalen Erstarrungspunktes der Lösungen ist auf Veränderungen der Molekülgrösse oder auf die Bildung fester Gemenge zurückzuführen. Die Entscheidung, ob in einzelnen Fällen letzterer Grund vorliegt, kann man durch Untersuchung der Zusammensetzung des sich bildenden Bodenkörpers fällen, da dieser nur in dem Falle beide Komponenten enthalten kann, wenn diese ein festes Gemenge oder eine doppelsalzartige Verbindung bilden. Die Untersuchung ist jedoch nur dann von entscheidender Bedeutung, wenn nach Einstellung des Gleichgewichtes der Bodenkörper von der Lösung vollständig trennbar ist, weil sonst die dem Bodenkörper anhaftende Lösung leicht zu Irrtümern führen könnte.

Bei meinen Experimenten verwandte ich die grösste Sorgfalt auf die Erfüllung obiger Bedingungen. Ebendeshalb benutzte ich einen

[1]) Vorgelegt in der chemisch-mineralogischen Fachsitzung des Königl. Ungar. Naturwissenschaftlichen Vereins im Monat Mai 1909.

solchen Apparat, der es mir ermöglichte, den sich bildenden Bodenkörper nicht nur mit der Mutterlauge zu vermischen, sondern auch bei möglichst beständiger Gleichgewichtstemperatur zu separieren.

Den Apparat stellt Fig. 1 dar. Wie daraus ersichtlich, befindet sich das eigentliche Erstarrungsgefäss in der weitlumigern Glashülle, an welche, ihrem offenen Ende nahe, ein kurzes Glasrohr (*b*) gelötet wurde, welches während des Experimentes mit einem Gummischlauche verschlossen war. Das Erstarrungsgefäss wird in der Hülle durch einen gut schliessenden Kork befestigt. Am untern Ende ist das Gefäss offen und findet in einem dünnern Rohr seine Fortsetzung. Dieses Rohr ist mit einem eingeschliffenen Glasstab verschliessbar, der so lang sein muss, dass er über den Apparat emporragt. Am untern Ende des vom Glasstöpsel verschlossenen Glasrohres ist ein kleiner, mit zum Filtrieren geeigneter Glaswolle gefüllter Trichter (*a*). Die Öffnung des Erstarrungsgefässes ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Aus der mittlern Öffnung ragt der Glasstab, aus der rechtsseitigen ein Glasrührer empor, in der linken Öffnung ist ein bis 0·1° genaues Thermometer angebracht.

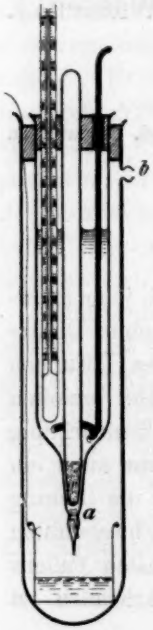


Fig. 1.

Bei der Durchführung des Experimentes goss ich von dem vorbereiteten Flüssigkeitsgemenge, dessen Zusammensetzung natürlich bekannt war, 50 bis 60 g in das Erstarrungsgefäss und setzte nachher den ganzen Apparat in die Kältemischung, welche, dem Gefrierpunkte der Lösung entsprechend, aus Eis, Eis und Salz, aus einer Mischung von Eis und kristallisiertem Calciumchlorid oder aus fester Kohlensäure bestand. Die Mischung kühlte langsam bis zum Gefrierpunkte ab, wobei infolge des stetigen Rührens die sich bildenden kleinen Kristalle sich nicht vereinigen konnten, und so war es so ziemlich ausgeschlossen, dass das Eis grössere Quantitäten Mutterlauge einschliesse.

Nachdem sich genügend (6 bis 8 g) Eis gebildet hatte, blieben die Kristalle noch ungefähr eine halbe Stunde mit der Mutterlauge in Berührung.

Inzwischen unterliess ich auf einige Minuten das Rühren, um aus der Lage der Kristalle ihr spez. Gewicht im Verhältnis zur Lösung und ihren Habitus zu bestimmen. Nach wiederholtem Rühren hob ich das Erstarrungsgefäss auf einige Sekunden heraus, um ein auf Draht befestigtes kleines Sammelgefäss in den Apparat zu setzen. Die Mutter-

lauge konnte aus dem zurückgesetzten Gefässe nun bei Heben des Glasstöpsels herausrinnen, und die eventuell mitgerissenen Kristalle hielt die Glaswolle des Trichters zurück. Aus dem kleinen Sammelgefäss goss ich die ersten Tropfen weg, damit zufällig durch die anfangs noch nicht genügend verdichtete Glaswolle durchdrungene, mikroskopisch kleine Kristalle die Zusammensetzung der Lösung nicht beeinträchtigen. Nach dem gänzlichen Abfliessen der Lösung folgender Herausnahme des Sammelgefässes wurde das Gefriergefäss mässig zentrifugiert, um die den Kristallen anhaftende Lösung in dem dünnen Rohre zu sammeln, wo sie mittels einer mit dem Seitenrohre (*b*) in Verbindung gebrachten Luftpumpe abgesaugt wurde. Nachher wurde das Gefriergefäss herausgehoben und 1 bis $1^1/_2$ g geschmolzen.

Mit der so gewonnenen Flüssigkeit schlämmte ich die Kristalle ab und saugte sie nachher nieder. Dies wurde zwei- bis dreimal wiederholt, die Schmelze jedoch nur durch Zentrifugierung entfernt, damit aus der während des Saugens durchströmenden Luft sich kein Wasser auf die kalten Kristalle niederschlagen könne, wodurch sich deren Zusammensetzung bedeutend verändert hätte. Auf diese Weise erhielt ich zur Analyse aus der festen Phase beiläufig 2 g Material. Die ausgeschiedenen Kristalle sind kaum auf eine vollkommenere Art von der Lösung separierbar, da die Mutterlauge von den Kristallen mit ihrer eigenen Lösung abgespült wurde.

Gegen ein derartig durchgeführtes Experiment können verschiedene Einwendungen erhoben werden, deren bedeutendste dies bemängeln kann, dass aus kaum 50 bis 60 g Lösung 6 bis 8 g Kristalle ausgeschieden wurden, wodurch das Gleichgewicht so ziemlich verschoben wird. Jedoch in Betracht darauf, dass die Zusammensetzung der Lösung auch vor dem Experimentieren bestimmt wurde, das Eis aber beiläufig den Mittelwert gibt, ist es möglich, den Fehler zu berechnen. Das Experiment konnte in grössern Quantitäten deshalb nicht ausgeführt werden, weil schon bei denjenigen Mischungen der Ameisensäure, welche bei $-40$ bis $-50°$ erstarren, die Dauer eines Experimentes sieben bis acht Stunden betrug. Jedoch eine bedeutendere Abweichung verursacht ein Umstand, an welchen man in Hinsicht auf die bei der Separierung angewandte Sorgfalt kaum denken möchte. Es haftet nämlich trotz der sorgfältigsten Separierung dem Eise eine verhältnismässig grosse Menge Lösung an, wovon ich mich bei den Essigsäure- und Wassermischungen überzeugte, bei denen es mit Hilfe eines Kunstgriffes gelang, die dem Eise anhaftende Lösung zu bestimmen. Als Resultat erhielt ich, dass trotz aller Sorgfalt an den Kristallen 15 bis 20% Lösung

haftet, und zwar so gleichmässig, dass dieser Umstand an der Isotherme der festen Phase keine sprunghaften Veränderungen, sondern bloss eine gleichmässig sich steigernde, unauffällige Ablenkung verursacht. Man kann es sich nun vorstellen, welch falsche Resultate wir betreffs der Zusammensetzung der Mischkristalle bei den frühern Experimenten (z. B. bei den van Eykschen über $KNO_3$ und $TlNO_3$) erhielten, wo die Mutterlauge meistens nur ganz einfach abgesaugt wurde.

Nun folgen die bei meinen Experimenten erhaltenen Resultate. Die Experimente wurden mit den reinsten zu diesem Zwecke von den Firmen Kahlbaum und Merck angeschafften Säure und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser durchgeführt. Das Messen des Gefrierpunktes geschah mittels eines beglaubigten, bis 0·5° graduierten Thermometers. Die Zusammensetzung der flüssigen Mischung wurde auch vor dem Erstarren bestimmt. Die Bestimmungen wurden vom Säuregehalt abhängig, mit einer empirischen Lauge (die 0·05- bis 0·3-norm. war, natürlich mit genau bekanntem Titer) derart ausgeführt, dass das Material in einem Kolben nach Erlenmeyer, der durch Phenolphtaleïn gefärbtes Wasser enthielt, auf einer analytischen Wage abgewogen wurde.

Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabellen und Grafikonen gegeben. In den Tabellen sind die Daten in Reihenfolge mit Rücksicht auf den Säuregehalt des flüssigen Gemenges mitgeteilt, und zwar in Gewichts- und Molprozenten. Die Grafikone sind dem allgemeinen Gebrauche nach derart konstruiert, dass auf die Abszisse die in Molprozenten ausgedrückte Zusammensetzung, auf die Ordinate hingegen die Temperatur aufgetragen wurde, infolgedessen die Schneidepunkte der die Kurve der festen und flüssigen Phase verbindenden Horizontale stets die Zusammensetzung der zwei Phasen des Gleichgewichtes ergeben, welches bei ihrer Höhe entsprechender Temperatur möglich ist.

### Gemenge der Essigsäure und des Wassers.

Von den wässerigen Gemengen der vier Säuren beschäftigte man sich am meisten mit denen der Essigsäure. Es wurde wiederholt durch viele Forscher das spez. Gewicht der Gemenge bei verschiedenen Temperaturen, der Siedepunkt, der Gefrierpunkt bestimmt. Mit Bestimmungen des Gefrierpunktes befassten sich: Arrhenius[1]), Jones[2]), Abbeg[3]), Roloff[4]), Dahms[5]), Commis Loinmis[6]), de Coppet[7]), Hausrath[8]), Roth[9]), Jones und Murray[10]), Netzasek und Bennesch[11]). Das

[1]) bis [11]) Von 1888 an in der Zeitschr. f. physik. Chemie, Ann. Chim. Phys., Wied. Ann., Amer. Chem. Journ., Ber. d. Wiener Akad. erschienen.

grosse Interesse ist dadurch zu erklären, dass die wässerige „Lösung" der Essigsäure eine der ersten ist, bei welcher man das Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung anzuwenden bestrebt war; es ergab sich jedoch dabei eine grosse Abweichung davon. Um diese Abweichung zu ergründen, wurden die Gefrierpunkte von neuem wiederholt untersucht, nachher wollte man durch Untersuchung von physikalischen Konstanten den Grund der Abweichung finden. Die Ergebnisse der Forschungen vermehrten nur das Interesse. Sie glaubten, die Erklärung des irregulären Benehmens in den Forschungen Ramsays und Shields'[1]) über die Grösse der Flüssigkeitsmoleküle zu finden, aus denen sich ergab, dass das Wasser, wie auch die Essigsäure anomale Flüssigkeiten sind, da sie drei- bis vierfach zusammengesetzte, komplexe Moleküle bilden.

Jones und Murray berechneten auch auf Grund der Abweichung vom van't Hoffschen Gesetze den Grad der Association. Letzterer sagt es auch rund heraus, dass der einzige Grund der Abweichung in der Association zu suchen sei.

In Betracht auf das Interesse, dessen sich die Essigsäure erfreut, wurden meine Experimente mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Um jeden auch nur denkbaren Irrtum auszuschliessen, bestimmte ich mit Anwendung des Biljertschen Kunstgriffes auch die den Kristallen anhaftende Lösung. Der Kunstgriff besteht darin, dass dem Gemenge ein solches drittes Material, ein sogenannter Indikator, beigemischt wird, welcher mit keinem der beiden Komponenten einen Mischkristall bildet, so dass er in den Kristallen nur infolge der ihm anhaftenden Lösung auffindbar ist. Falls wir nun den Indikatoreninhalt der mit dem Gemischkristalle das Gleichgewicht haltenden Lösung kennen und denselben im Eise bestimmen, ist aus letzterem die Menge der an den Kristallen haftenden Lösung leicht zu berechnen. Bei der Mischung der Essigsäure und des Wassers bewährte sich bei meinen Experimenten am besten das essigsaure Baryum, da das Baryum mit solcher Pünktlichkeit bestimmbar ist, welche bei den fraglichen kleinen Mengen von grosser Bedeutung ist.

Der die Daten der Essigsäure enthaltenden Tabelle wurde eine besondere Rubrik beigefügt, welche die Zusammensetzung der mit Hilfe des Indikators bestimmten reinen Kristalle enthält. In den Grafikons sind diese Daten durch eine unterbrochene Linie verbunden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

## Tabelle 1.

Essigsäure + Wasser.

| Nr. | Das spez. Gew. der Mischkristalle ist | | Der Säuregehalt in Gewichts-% | | | Mol-% | | | Der Säuregehalt der Mischkristalle (Bodenkörper), mit dem *Biljert*schen Kunstgriff bestimmt | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | flüssiges Gemenge vor dem Gleichgewichte | flüssiges Gemenge bei dem Gleichgewichte | Bodenkörper | im Gleichgewicht stehend: Flüssigkeit | im Gleichgewicht stehend: Bodenkörper | | Gew.-% | Mol-% | |
| 1 | Viel kleiner als das des flüssigen Gemenges | — 3·8° | 13·77 | 15·92 | 2·82 | 5·37 | 0·86 | — 4·5° | 0·11 | 0·03 | α |
| 2 | | — 6·5 | 22·80 | 25·60 | 7·69 | 9·36 | 2·44 | | | | |
| 3 | | —10·5 | 31·90 | 34·8 | 14·85 | 13·80 | 4·97 | — 8·0 | 0·27 | 0·08 | |
| 4 | Kaum | —11·75° | 36·56 | 39·38 | 17·86 | 16·31 | 6·12 | | | | β |
| 5 | | —15·0 | 40·94 | 44·31 | 19·04 | 19·27 | 6·61 | | | | |
| 6 | | —18·2 | 46·81 | 50·63 | 22·87 | 23·52 | 8·18 | —18·5° | 7·34 | 2·32 | |
| 7 | | —22·0 | 51·24 | 55·93 | 25·87 | 27·57 | 9·48 | —22·0 | 14·44 | 4·82 | |
| | | | | | | | | | | | Eutektikum |
| 8 | Nur etwas grösser als das des flüssigen Gemenges | —23·2° | 62·70 | 60·87 | 78·90 | 31·82 | 52·97 | —23·5° | 88·63 | 70·04 | γ |
| 9 | | —20·0 | 65·40 | 63·70 | 84·59 | 34·51 | 62·23 | | | | |
| 10 | | —16·0 | 69·65 | 68·39 | 88·60 | 39·36 | 69·98 | | | | |
| 11 | | —13·0 | 72·10 | 71·10 | 90·50 | 42·46 | 73·08 | | | | |
| | | | | | | | | —12·0 | 94·26 | 83·97 | |
| 12 | Viel | — 8·75° | 77·76 | 76·86 | 94·76 | 49·91 | 84·44 | — 6·0° | 97·73 | 92·81 | δ |
| 13 | | — 4·0 | 82·20 | 80·36 | 95·50 | 55·11 | 85·20 | | | | |
| 14 | | + 1·0 | 86·71 | 85·44 | 95·68 | 63·72 | 86·92 | | | | |
| 15 | | + 3·5 | 89·07 | 87·91 | 95·81 | 68·57 | 87·28 | | | | |
| 16 | | + 7·0 | 92·30 | 91·46 | 96·60 | 76·26 | 89·50 | + 4·0 | 97·82 | 93·08 | |
| 17 | | +11·6 | 96·31 | 96·24 | 97·51 | 88·48 | 92·16 | | | | |

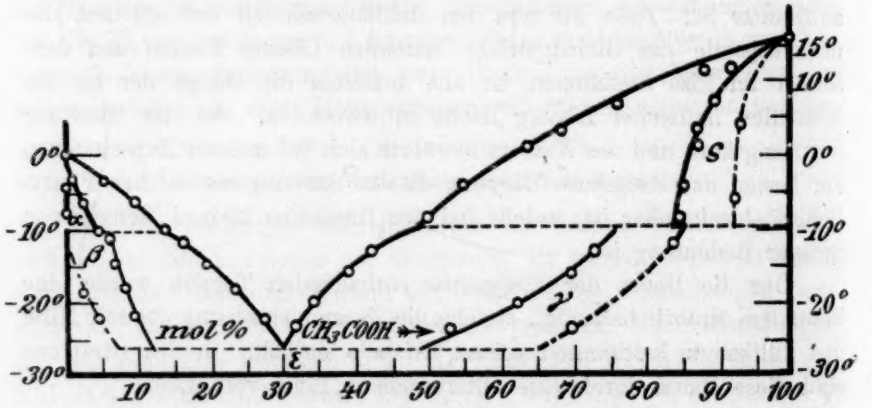



Fig. 2.

Aus dem Grafikon ist ersichtlich, dass die Isotherme der festen Phase sich in je zwei Teile zergliedert, woraus folgt, dass sich viererlei

Mischkristalle bilden. Diese Folgerung, auf Grund der Isotherme, wurde durch meine Beobachtungen über das spezifische Gewicht der Kristalle verstärkt.

Die Mischkristalle vom Typus $\alpha$ wurden aus 0—40%iger (Gewichts-%) Lösung bei einer Temperatur von 0 bis $-12^0$ ausgeschieden, ihr spezifisches Gewicht ist bedeutend kleiner als das der Lösung, da sie sich nachher sogleich zum Niveau der Flüssigkeit erheben. Die Kristalle vom Typus $\beta$, welche aus 40—59%iger Lösung ausgeschieden wurden, von $-12^0$ an bis zur eutektischen Temperatur ($-26{\cdot}5^0$), haben ein gleiches spezifisches Gewicht wie die Lösung oder ein etwas geringeres, da sie schweben. Über dem eutektischen Punkte finden wir ebenfalls Kristalle zweierlei Typen, die von einem Typus $\gamma$ werden aus 59—77%iger, die des zweiten Typus $\delta$ aus 77—100%iger Lösung bei einer Temperatur von $-26{\cdot}5$ bis $-9^0$, resp. $-9$ bis $+16^0$ ausgeschieden. Ähnliche Unterschiede zeigt auch das spezifische Gewicht, da es bei erstern bedeutend, bei letztern etwas grösser ist als dasjenige der Lösung. Auch in der Form der ausgeschiedenen Kristalle fanden sich Unterschiede, falls wir solche Unterscheidung überhaupt in Betracht nehmen dürfen, in Hinsicht auf die einfache Besichtigung und auf die Formenunterschiede der zufällig mit verschiedener Geschwindigkeit gebildeten Kristalle. So besassen z. B. die Kristalle des Typus $\gamma$ eher die Form einer Nadel, diejenigen des Typus $\delta$ eher die Form einer Scheibe.

Die Grenzwerte der Zusammensetzung der Mischkristalle konnte ich nicht bestimmen, denn bei einfacher Separierung, was übrigens auch aus den Daten ersichtlich ist, haftete den Kristallen immer so viel (15 bis 20%) Lösung an, dass sie zur theoretischen Berechnung ungeeignet waren. Die mit Hilfe des Biljertschen Kunstgriffes gewonnenen Daten aber genügen zwar zur Rechtfertigung meines Standpunktes (Bildung von Mischkristallen), jedoch ihre Zahl ist zu gering, um daraus selbst durch Extrapolation die endgültigen Grenzwerte zu bestimmen.

**Wässerige Gemenge der Ameisen-, Propion- und normalen Buttersäure.**

Die Untersuchungen über die wässerigen Gemenge dieser drei Säuren werden hier nur kurz behandelt und hauptsächlich mit einigen derartigen Bemerkungen begleitet, die bei den nachfolgenden Beobachtungen zur Orientierung dienen können.

Es ist Tatsache, dass die drei Säuren mit Wasser Mischkristalle bilden. Die Ameisensäure benimmt sich ähnlich wie die Essigsäure, weshalb das Beifügen besonderer Bemerkungen überflüssig ist.

Das Benehmen der Propion- und Buttersäure ist jedoch sehr

interessant. Hier werden auch die Daten mitgeteilt, da wir zum erstenmal die vollständige Erstarrungskurve erhalten. Die eutektische Temperatur der Propionsäure fällt auf ungefähr — 29° bei 87 %igen (Gewichts-) Säuregehalt. Aus der 0—87 % Säure enthaltenden Flüssigkeit werden zweierlei Mischkristalle abgesondert. Die eine Art ist scheibenartig und besitzt ein bedeutend geringeres spezifisches Gewicht, als die Lösung, sie werden aus 0—47 %iger Lösung zwischen 0 und — 8·7 °iger Temperatur ausgeschieden. Die zweite Art, aus 47—87 %iger Lösung, besteht aus so kleinen, nadelförmigen, staubartigen Kristallen, dass sie von der Lösung gar nicht separierbar sind. Dies wird auch noch dadurch erschwert, dass ihr spezifisches Gewicht dem der Mutterlauge nahesteht, weshalb sie selbst nach längerm Stehen darin noch schweben. Aus diesem Grunde sind auch nicht alle Daten über die Kristalle vom Typus $\beta$ mitgeteilt, in der Isotherme sind sie auch durch keine Linie miteinander verbunden.

Das Benehmen der Propionsäure wird erst jetzt interessant. Die jenseits des eutektischen Punktes entstandenen Kristalle sind, im Falle ruhigen Stehens, schöne Rosetten bildende Nadeln. Ihr Säuregehalt ist natürlich grösser. Der Säuregehalt der aus 98·66 %iger Lösung gewonnenen Kristalle ist jedoch plötzlich geringer, da das Eis nur 97·83 % Säure enthält. Dass dies keine Folge eines analytischen Fehlers ist, beweist der Umstand, dass die parallelen Bestimmungen innerhalb 0·06 % übereinstimmen; die Vermehrung des Säureinhaltes der Lösung von 98·66 % auf 98·81 % nach dem Ausfrieren beweist dasselbe. Diese eigentümliche Erscheinung ist nur so erklärbar, wenn wir annehmen, dass ein doppelsalzartiges Hydrat gebildet wird, dessen Zusammensetzung ungefähr $H_2O + 11\,C_2H_5COOH$ wäre. Bei Bildung eines Doppelsalzes entsteht wahrscheinlich noch ein eutektischer Punkt. Es muss hervorgehoben werden, dass dies nur Folgerungen sind, welche selbst durch Veränderungen des Gefrierpunktes nicht bewiesen werden können, da meine Hilfsmittel zur Beobachtung solch kleiner Einheiten nicht geeignet waren, und ich keine besondere, derartige Experimente ausführen konnte. Auch diese Voraussetzung kann nur durch mit Sorgfalt durchgeführte Experimente bestätigt werden, deren Pünktlichkeit mindestens den $^1/_{100}$sten Teil eines Grades beträgt, da es sich um einige Zehntel von Prozenten betragende Konzentrationsveränderung handelt.

Die Daten über die Gemenge der Propionsäure und des Wassers finden wir in der folgenden Tabelle:

## Tabelle 2.

### Propionsäure + Wasser.

| Nr. | Das spez. Gewicht der Mischkristalle ist | Erstarrungstemperatur | Der Säuregehalt in Gewichts-% flüssiges Gemenge vor dem Gleichgewicht | Der Säuregehalt in Gewichts-% flüssiges Gemenge bei dem Gleichgewicht | Der Säuregehalt in Gewichts-% Bodenkörper (Mischkristall) | Mol-% im Gleichgewicht stehenden Mutterlauge | Mol-% im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Viel kleiner als des flüssigen Gemenges | — 3·4° | 20·33 | 22·66 | 5·20 | 6·63 | 1·32 | α. Schuppenartige Kristalle. |
| 2 | | — 6·5 | 33·63 | 37·64 | 11·71 | 12·80 | 3·14 | |
| 3 | | — 8·5 | 42·22 | 46·65 | 16·29 | 17·54 | 4·52 | |
| 4 | Kaum (fast gar nicht) grösser | — 8·8° | 49·36 | 51·73 | 27·76 | 20·68 | 7·77 | β. Die nadelartigen Kristalle fast so staubmässig klein, dass man sie nicht von der Mutterlauge vollständig trennen kann. |
| 5 | | — 10·0 | 57·37 | 58·54 | — | 25·78 | — | |
| 6 | | — 13·6 | 64·61 | 67·20 | 43·51 (?) | 33·26 | 15·78 (?) | |
| 7 | | — 16·5 | 70·14 | 73·55 | 55·43 (?) | 40·35 | 23·22 (?) | |
| 8 | | — 23·7 | 78·85 | 81·40 | — | 51·57 | — | |
| 9 | | — 28·3 | 84·82 | 86·47 | 67·40 (?) | 60·86 | 33·47 (?) | |
| | | | | | Eutektikum | | | |
| 10 | Nur etwas | — 28·2° | 90·62 | 89·87 | 96·33 | 68·33 | 86·46 | Sehr schöne, nadelartige Kristalle. |
| 11 | | — 26·7 | 95·08 | 94·39 | 97·44 | 80·35 | 90·27 | |
| 12 | | — 24·8 | 97·15 | 96·77 | 97·75 | 87·99 | 91·35 | |
| 13 | | — 23·6° | 98·66 | 98·81 | 97·83 | 95·29 | 91·66 | Das wahrscheinliche ($H_2O$ + 11 $C_2H_5COOH$)-Hydrat. |
| 14 | | — 23·6 | 98·96 | 99·0 | 98·27 (?) | 96·01 | 93·26 (?) | (?) = die Trennung der Kristalle ist nicht vollständig. |

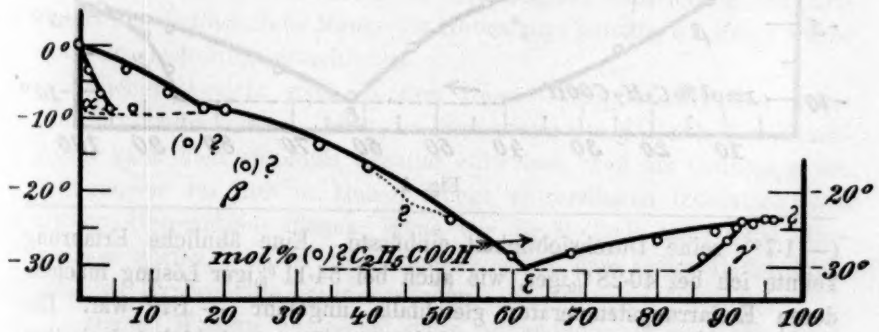



Fig. 3.

Die Gleichgewichtsverhältnisse der normalen Buttersäure- und Wassergemenge sind auch deshalb von grosser Bedeutung, da diese zwei Materiale, wie bekannt ist, sich auch schon im flüssigen Zustande nicht nach jeder beliebigen Proportion vermengen. Bei ungefähr 33·5%iger Lösung beobachtete ich, dass das Gemenge bei Erstarrungstemperatur

Tabelle 3.

*n*-Buttersäure + Wasser.

| Nr. | Das spez. Gewicht der Mischkristalle ist | Erstarrungstemperatur | Der Säuregehalt in Gewichts-% | | | Mol-% | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | flüssiges Gemenge vor dem Gleichgewicht | flüssiges Gemenge bei dem Gleichgewicht | Mischkristall | im Gleichgewicht stehenden Mutterlauge | im Gleichgewicht stehenden Mischkristall | |
| 1 | Viel kleiner als des flüssigen Gemenges | — 1·45° | 12·64 | 13·76 | 2·08 | 3·16 | 0·43 | α. Nadelartige Kristalle. |
| 2 | | — 1·7 | 25·58 | 27·59 | 5·19 | 7·23 | 1·11 | |
| | | Hyat des flüssigen Gemenges | | | | | | |
| 3 | Kaum kleiner als des flüssigen Gemenges | — 1·7° | 58·68 | 60·86 | 28·79 | 24·13 | 7·94 | β. Schuppenartige Kristalle. (Die Kristalle schweben.) |
| 4 | | — 2·4 | 69·04 | 71·32 | 33·95 | 33·71 | 9·54 | |
| 5 | | — 3·6 | 74·73 | 78·90 | 40·76 | 43·34 | 12·34 | |
| 6 | | — 7·1 | 83·68 | 84·96 | 62·07 | 53·60 | 25·08 | |
| 7 | | — 10·4° | 89·24 | 88·91 | 89·38 | 62·14 | 63·25 | Eutektikum |
| 8 | grösser als des flüssigen Gemenges | — 8·5° | 92·86 | 92·74 | 97·06 | 72·15 | 87·10 | Schuppen. |
| 9 | | — 6·1 | 97·32 | 97·24 | 97·54 | 87·87 | 89·30 | |
| 10 | | — 5·2 | 98·20 | 97·86 | 98·65 | 90·35 | 93·75 | Nadelartige Kristalle. |
| 11 | | — 4·5 | 99·3 | | — | 96·67 | — | |

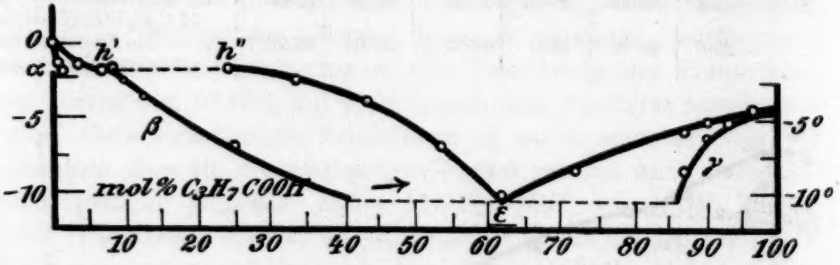



Fig. 4.

(— 1·7°) seine Durchsichtigkeit einbüsste. Eine ähnliche Erfahrung konnte ich bei 40·28 %iger, wie auch bei 54·11 %iger Lösung machen, deren Erstarrungstemperatur gleichfalls ungefähr — 1·7° war. Die ebenfalls bei — 1·7° erstarrende 58·68 %ige Lösung behielt jedoch ihre Durchsichtigkeit. Aus Lösungen jenseits der kritischen Konzentration wurden Kristalle von verschiedenerlei Aussehen ausgeschieden. Die sich aus 12·64 und 25·58 %iger Lösung bildenden Kristallindividuen bildeten sehr schöne Nadeln, deren spezifisches Gewicht bedeutend kleiner war, als das der Mutterlauge, im Gegensatz zu den aus andern (58·68 bis 88·91 %igen) Lösungen stammenden, scheibenartigen, flaumigen Kri-

stallen, mit kaum etwas kleinerem spezifischen Gewichte. Die verschiedenen Eigenschaften der Kristalle widerspricht der Auffassung van Laars[1]), nach welcher sich aus den zwei Grenzflüssigkeiten gleichartig zusammengesetzte Kristalle ausschieden, und die sprungartige Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Gemenge auf die Mischkristalle nicht den geringsten Einfluss hätte.

Wie auch aus der Tabelle und aus Fig. 16 ersichtlich, fällt der eutektische Punkt bei 88·91 (Gewichts-)% auf eine Temperatur von $-10{\cdot}4°$.

**Zusammenfassung.**

Wässerige Gemenge gesättigter, einwertiger Fettsäuren bekunden eine abnormale Gefrierpunktserniedrigung. Sämtliche bisherige Forscher erklärten diese abnormalen Erscheinungen nur mit der Association und berechneten auch aus dem Masse der Abweichung den Grad derselben. Meine Experimente bezweckten die Entscheidung der Frage, bildet bei der abnormalen Gefrierpunktserniedrigung nicht die Entstehung der Mischkristalle den Hauptgrund. Die Antwort lautet — gegen die bisherige Auffassung bejahend.

Obwohl den durch meine Experimente gewonnenen Daten über die Zusammensetzung der Mischkristalle kein mathematischer Wert zuzuschreiben ist, da es sich bei Anwendung des Biljertschen Kunstgriffes herausstellte, dass trotz der sorgfältigsten Separierung den Kristallen eine beträchtliche Menge der Mutterlauge anhafte, die Frage wurde trotzdem unstreitbar entschieden.

Meiner Ansicht nach können unsere jetzigen Methoden keine genauern Daten liefern; selbst die Anwendung des Biljertschen Kunstgriffes kann kein absolutes Resultat aufweisen, weil als Grundlage der Rechnungen des nur in kleiner Menge anwendbaren Indikators noch kleinere Unterschiede dienen. Wenn wir die Methode auch nicht überschätzen dürfen, wäre es doch wünschenswert, dass meine Daten durch derartige Experimente ergänzt würden.

Meines Wissens untersucht diese Abhandlung als erste die abnormale Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösungen von diesem Gesichtspunkte aus. Meiner Ansicht nach würden ähnliche Untersuchungen das oft regelwidrige Verhalten wässeriger Lösungen in ein anderes Licht stellen und zur Kenntnis der innern Konstruktion der Lösungen wertvolle Daten liefern.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 273 (1908).

Die Experimente wurden in dem Chemischen Institute Nr. II. der Budapester Königl. Ungarischen Universität ausgeführt. Ich will es nicht unterlassen, meinen aufrichtigsten Dank dem Direktor des Institutes, dem Herrn Prof. Dr. Béla v. Lengyel, auszusprechen für seine Opferwilligkeit und für sein wohlmeinendes Interesse, wodurch die Durchführung der kostspieligen Experimente ermöglicht wurde.

Ich bin auch dem Herrn Assistenten Gyula v. Weszelszky Dank schuldig für seine wohlgemeinten Ratschläge, ferner dem Herrn Assistenten Iván Telkessy, dessen freundliche Zuvorkommenheit meine Arbeit in grossem Masse erleichterte.

Budapest, im Juli 1909.

# Dynamische Sublimationsversuche.

Von

**F. E. C. Scheffer.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 1. 10.)

Im Jahre 1908 publizierten Abegg und Johnson die Resultate einiger Versuche mit dissociierenden Stoffen im vollkommen trocknen Zustande, die ihres Erachtens nicht mit der bekannten Dissociationstheorie im Einklang stehen[1]).

In einer vorläufigen Mitteilung haben Professor Smits und ich den Zusammenhang betont zwischen diesen Versuchen einerseits und denjenigen Ramsays und Youngs und der von Bancroft und van Rossem gegebenen Erklärung anderseits[2]). Einige theoretische Betrachtungen und Versuche, die ich über diesen Gegenstand ausgeführt habe, werden in vorliegender Arbeit besprochen.

### Die von den Beobachtungen Bakers und Johnsons verursachten Modifikationen der Raumfigur Bakhuis Roozebooms.

Die genannten Versuche Johnsons beschäftigen sich mit der Linie *S-G* (Koexistenz der festen und gasförmigen Phase) der Raumfigur des Systems Chlorwasserstoff—Ammoniak[3]) bei der Konzentration der Verbindung. Es gelang ihm die Beobachtungen Bakers[4]) zu bestätigen, dass über Phosphoroxyd getrocknetes Chlorammonium bei Verdampfung einen Dampf liefert von normaler Dampfdichte, welcher also nur von nichtdissociierten Molekülen gebildet wird. Ausserdem zeigte sich, dass die Tensionen des feuchten und trocknen Chlorammoniums gleich sind.

Ausser den Gleichgewichten, die von der gewöhnlichen Raumfigur angegeben werden, sind also noch die folgenden Zustände möglich:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 455, 457 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 70 (1909).

[3]) Einige Einzelheiten dieser Raumfigur wurden einige Zeit vorher in dieser Zeitschrift mitgeteilt: **71**, 232 (1910).

[4]) Trans. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

1. Gasgemische von Ammoniak und Salzsäure, die bei einem Druck, der grösser ist als der Sublimationsdruck des Chlorammoniums, keinen festen Stoff abscheiden. Die Realisierbarkeit dieser Gemische wurde auch schon 1894 von Baker nachgewiesen. Vollkommen trockenes Ammoniak und trockene Salzsäure, beide von atmosphärischem Druck, konnten zusammengebracht werden ohne Druckabnahme und ohne Bildung von Chlorammoniumkristallen.

2. Fester Stoff neben nichtdissociierendem Dampfe. Die Möglichkeit dieser Koexistenz wurde schon oben erwähnt. Das Auftreten und Fortbleiben der Dissociation hat keinen Einfluss auf die Lage der Dampfdrucklinie.

Ausser der gewöhnlichen Figur für stabile Gleichgewichte müssen wir also noch unterscheiden:

1. Eine Raumfigur, die keine feste Phase enthält bei Temperaturen, die höher sind als die Zimmertemperatur. Hier nehmen wir also an — und ich meine, dass wir zu dieser Annahme berechtigt sind —, dass die Verbindung bei variierten Drucken und Temperaturen sich nie bilden wird. Wir haben dann ein System zweier Komponenten ohne Verbindung und deshalb eine Raumfigur, die mit der ursprünglichen Bakhuis Roozebooms übereinstimmen wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Figur keine Minima in den $P$—$x$-Schnitten aufweisen wird, weil hier wegen passiver Widerstände die Verbindung nicht auftritt, welche ja im normalen Falle Druckerniedrigung (bzw. Kontraktion) verursacht.

2. Eine Reihe von Zuständen, die auftreten wegen Ausbleibens der Dissociation der Verbindung. Das System ist dann also nicht binär, sondern ternär. Die Bruttokonzentration, ausgedrückt in Molen Ammoniak und Salzsäure, bestimmt dann die innere Konstitution des Gemisches nicht mehr. Ein homogener Dampf von der Konzentration des $NH_4Cl$ kann dann bestehen 1. nur aus undissociierten Molekülen $NH_4Cl$, gebildet durch Verdampfung des trocknen festen Stoffes; 2. aus einem Gemisch von $NH_3$ und $HCl$ ohne die geringste Menge der Verbindung, gebildet durch Mischung der beiden trocknen Gase.

Es liegt nahe, dass wir annehmen dürfen, dass auch die Zustände, welche zwischen diesen beiden äussersten liegen, realisiert werden können durch Mischung verschiedener Mengen der beiden genannten Formen. Eins dieser Gemische ist dann der im normalen Falle auftretende Gleichgewichtsdampf, den man bilden kann aus vielem dissociierten und wenig nichtdissociierten Dampfe in solchem Verhältnis, dass die Partialdrucke der Gleichung des Dissociationsgleichgewichtes genügen. Wir sehen also, dass bei gegebener Bruttokonzentration die

innere Konstitution noch auf unendlich vielen Weisen variiert auftreten kann. Das System ist ternär, weil die Wechselwirkung der drei Komponenten nicht auftreten kann.

Von diesem ternären Systeme können wir keine Raumfigur konstruieren mit $P$, $T$ und die Konzentrationen als unabhängig Veränderlichen. Wir müssen uns zufrieden geben mit Figuren, welche die Zustände angeben bei bestimmtem Drucke ($T$ und Konzentrationen variabel) oder bei gegebener Temperatur ($P$ und Konzentrationen variabel).

Wir wollen nun annehmen, dass bei einer bestimmten Temperatur der Partialdruck der nichtdissociierten Moleküle in dem etwas feuchten Dampfe, der neben der festen Phase auftreten kann, $p_0$ beträgt (siehe Fig. 1), und dass der feste Stoff auch wirklich unter $p_0$ stehen würde, wenn die beiden Spaltungsprodukte fortgeschafft werden könnten ohne gleichzeitige Verschiebung des Gleichgewichtes (d. h. ohne Spaltung von nichtdissociierten Molekülen). Das letztere ist bis jetzt immer als recht angenommen worden.

Fügen wir nun $HCl$ und $NH_3$ hinzu, so werden diese wie inerte Gase den Koexistenzdruck erhöhen; wir bekommen also eine ansteigende Fläche, welche die zueinander gehörigen Drucke und Konzentrationen zeigt der mit festem Stoffe koexistierenden Dämpfe. Wenn nun der Totaldruck unter dem atmosphärischen bleibt — und dies ist bei den Versuchen Johnsons wirklich der Fall —, werden hier die Gesetze der verdünnten Gase gültig sein. Im binären Systeme $NH_3 - NH_4Cl$ bekommen wir also eine Kurve von hyperbolischer Form; diese Kurve ist in Fig. 1 in der Seitenfläche $NH_4Cl - NH_3$ gezeichnet worden. Eine hiermit kongruente Kurve entsteht in der Fläche $HCl - NH_4Cl$. Haben wir festes $NH_4Cl$ neben einem Dampf, der $HCl$ und $NH_3$ enthält, dann können wir die Konzentration folgendermassen angeben: $x$ Mole $NH_3$, $y$ Mole $HCl$; $1 - x - y$ Mole $NH_4Cl$. Nennen wir den Totaldruck $P$, so ist $p_0 = (1 - x - y)\,P$. Dieser Partialdruck ist ja, wie bis jetzt immer angenommen wurde, keine Funktion des Totaldruckes und nur von der Temperatur abhängig.

Bringen wir nun einen Schnitt für den Druck $P =$ Konstante durch die Figur, dann bekommen wir eine Linie von der Gleichung $1 - x - y = \frac{p_0}{P} =$ Konstante; es ist also eine Rechte, der $NH_3 - HCl$-Achse parallel.

Die Fläche der Koexistenz von festem $NH_4Cl$ mit Dämpfen variierender Konzentrationen — angenommen, dass diese Zustände wirklich alle realisierbar sind — ist also eine Cylinderfläche, deren beschreibende Linie der Achse $NH_3 - HCl$ parallel ist.

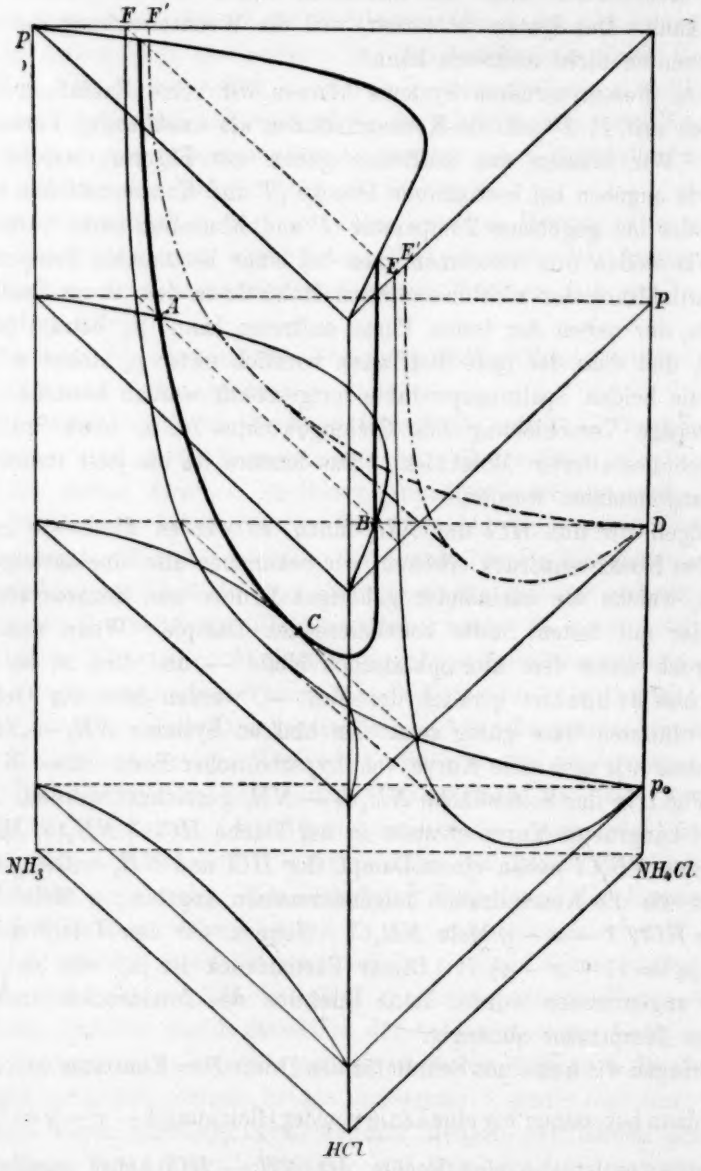



Fig. 1.

Es ist nun möglich, ebenfalls die Gleichgewichtszustände in der Figur anzubringen, die auftreten, wenn das innere Gleichgewicht in der Gasphase sich einstellen kann (bei Anwesenheit von nur sehr

wenig Wasser). Bei einer gegebenen Temperatur haben wir dann die Gleichung $K = \frac{xy}{1-x-y} P$; $K$ ist hier die sogenannte Dissociationskonstante, die eine reine Temperaturfunktion sein soll.

Die Fläche, welche dieser Gleichung entspricht, wird in der Figur die Regelfläche in einer Linie schneiden, welche die zueinander gehörigen Werte liefert von Druck und Konzentration, welche in den wirklichen Gleichgewichtszuständen auftreten. Der Schnitt für $P =$ Konstante wird mit dem Drucke ihre Form ändern; in der Bodenfläche fällt sie (wir nehmen an, dass $K$ einen endlichen Wert hat) mit der Achse $NH_3 - HCl$ zusammen (totale Dissociation). Bei grössern Druckwerten treten hyperbolische Kurven auf, welche die $NH_3$- und $HCl$-Achse schneiden. Einige dieser Schnitte sind in der Figur angebracht. Die Schnittpunkte $A$ und $B$ (beim Drucke $P$) mit der Regelfläche liegen auf einer ebenfalls gezeichneten stabilen Dampfdrucklinie (in etwas feuchtem Zustande), der Schnittlinie der beiden genannten Flächen; sie liegt symmetrisch mit Bezug auf die die Figur halbierende Fläche durch die $NH_4Cl$-Achse, weil diese eine Symmetrieebene ist in den beiden oben beschriebenen Oberflächen.

Der Minimumpunkt $C$ zeigt den Druck der stabilen Koexistenz der festen Verbindung neben dissociiertem Dampfe.

Der Dissociationslehre zufolge würden wir nun erwarten, dass bei der gegebenen Temperatur $T$ der Dampfdruck des vollkommen trocknen $NH_4Cl$ dem Drucke $p_0$, dem Partialdrucke der $NH_4Cl$-Moleküle im feuchten Gleichgewichtsdampfe gleich sein müsste. Dies ist jedoch nicht der Fall; der Druck des trocknen Chlorammoniums ist nicht dem Partial-, sondern dem Totaldrucke gleich. In der Figur 1 finden wir also den Wert des von Johnson gefundenen Druckes (bei dieser Temperatur $T$) in $D$, so dass der Druck in $C$ (Gleichgewichtsdruck im feuchten Zustande) dem in $D$ (vollkommen trockner Stoff) gleich ist.

Der Fall, dass der Druck in $D$ und $p_0$ einander gleich sind, kann nur auftreten, wenn die Dissociation im Gleichgewichtsdampfe sehr gering ist; die hyperbolischen Schnitte für konstanten Druck liegen dann in der Nähe der Achsen $NH_3 - NH_4Cl$ und $NH_4Cl - HCl$. Die Schnitte dieser Fläche mit der Cylinderfläche liegt dann in der Nähe der Schnitte dieser letztgenannten mit den Seitenflächen $p_0E$ und $p_0F$; dann kann der Druck des Minimums dieses Schnittes $C$ sehr wenig vom $p_0$ verschieden sein.

Dies ist jedoch gewiss nicht der Fall; bei den Temperaturen der Versuche Johnsons ist eben die Dissociation praktisch total (Dampf-

dichtebestimmungen), und dann sind doch die Drucke im normalen und absolut trocknen Zustande von gleicher Grösse.

Wir fehlen jede Erklärung dieser Tatsachen; wir würden im Gegenteil erwarten, dass infolge des grossen Betrages der Dissociation die Hyperbel des innern Gleichgewichtes eine stark abgeplattete Gestalt bekommen würde (bei konstantem Drucke), und dass deshalb die Schnittlinie mit der Koexistenzfläche bei viel höhern Drucken liegen würde als $p_0$.

Bei einer solchen Abweichung zwischen Theorie und Experiment müssen wir uns fragen, ob vielleicht die Koexistenzfläche nur theoretische Bedeutung hat, ob, mit andern Worten, in diesem ternären System nur einige stabile Gleichgewichte realisierbar sind (Schnittlinie der Koexistenzfläche mit der Oberfläche des innern Gleichgewichtes), und die andern Zustände nicht metastabil, sondern unmöglich sind.

Wenn wir uns nun denken, dass in ein Reservoir, wo trocknes $NH_4Cl$ mit einem (nicht dissociierten) Dampfe im Gleichgewicht ist, trocknes $NH_3$ oder trocknes $HCl$ gebracht wird, dann würden wir in der Figur das Auftreten einer Fläche $F'DE'$ erwarten, die von $D$ aus ansteigt, von einer Form, die mit derjenigen der Oberfläche $Fp_0E$ analog und nur nach höhern Drucken verschoben ist.

Es ist klar, dass das Gleichsein der Drucke in $D$ und $C$ ein Zufall ist, dass eine Erklärung mit Hilfe der Dissociationslehre in ihrer gegenwärtigen Form nicht möglich ist. Und diese Merkwürdigkeit wird noch viel grösser, wenn wir bedenken, dass die genannten Drucke nicht nur bei einer einzigen Temperatur, sondern in einer grossen Temperaturstrecke einander gleich sind.

Betrachten wir die Zustände auf den Flächen $Ep_0F$ und $E'DF'$ als wirklich realisierbar, so folgern wir, dass die auf der punktierten Fläche auftretenden metastabil sind mit Bezug auf die der gezogenen Fläche. Das Ganze ist dann vollkommen analog mit einem ternären Systeme, wo der feste Stoff in zwei verschiedenen Formen auftreten kann mit verschiedenen Dampfdrucken. Es liegt deshalb nahe, auch hier anzunehmen, dass die thermodynamischen Potentiale des trocknen und feuchten Chlorammoniums verschieden sein werden.

Im feuchten Zustande sind die molekularen Potentiale des festen $NH_4Cl$ und der nicht dissociierten Moleküle des Dampfes einander gleich:

$$\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, feucht}} = \mu_{NH_4Cl,\ \text{Dampf, feucht}} = \mu_{NH_3} + {}_{HCl}.$$

Im trocknen Zustande ist:

$$\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, trocken}} = \mu_{NH_4Cl,\ \text{Dampf, trocken}}.$$

$\mu_{NH_4Cl,\ \text{Dampf, feucht}}$ und $\mu_{NH_4Cl,\ \text{Dampf, trocken}}$

haben einen verschiedenen Wert, weil die Molekularvolumina einen grossen Unterschied aufweisen; die thermodynamischen Potentiale im festen Zustande haben deshalb einen verschiedenen Wert, nachdem der feste Stoff nur mit nichtdissociierten Molekülen oder auch mit den Spaltungsprodukten im Gleichgewicht ist. Beim Zufügen einer Spur Wasser muss deshalb das Potential des festen Stoffes sinken.

Auch andere Betrachtungen liefern dasselbe Resultat.

Denken wir uns bei bestimmter Temperatur in einem Raume ein Mol des gesättigten trockenen Dampfes ohne gleichzeitige Anwesenheit des festen Stoffes. Das totale thermodynamische Potential ist dann dem molekularen gleich, ist also $\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, trocken}}$. Führen wir nun etwas Wasser in den Raum hinein, dann wird die Hälfte des Stoffes präcipitieren; das totale thermodynamische Potential wird dann:

$$^1/_2\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, feucht}} + {}^1/_2\mu_{NH_3} + {}^1/_2\mu_{HCl}.$$

Der $\mu_{NH_4Cl,\ \text{Dampf}}$ kann hier fortgelassen werden wegen der Kleinheit des Multiplikationsfaktors.

Nun ist jedoch $\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, feucht}} = \mu_{NH_3} + \mu_{HCl}$; das totale Potential ist deshalb $\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, feucht}}$.

Wären nun die $\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, trocken}}$ und $\mu_{NH_4Cl,\ \text{fest, feucht}}$ einander gleich, dann würden wir eine von selbst verlaufende Reaktion haben ohne Abnahme des thermodynamischen Potentials.

Obenstehende Besprechungen schliessen die Annahme ein, dass die Verdampfung des vollkommen trockenen $NH_4Cl$ ein Gleichgewicht liefert, was von van Laar[1]) verneint worden ist. Wenn wir konstatieren wollen, ob ein gewisser Zustand ein Gleichgewicht ist, untersuchen wir im allgemeinen, ob wir von beiden Seiten denselben Zustand erhalten. Weil Johnson bei steigenden wie bei sinkenden Temperaturen dieselben Drucke fand, meine auch ich, folgern zu können, dass hier wirklich Gleichgewichte auftreten, welche jedoch unter den gegebenen Umständen nicht die meist stabilen sind, sondern metastabil mit Bezug auf die normalen bei Gegenwart einer Spur Wasser. Ich meine deshalb, hier die obengenannten thermodynamischen Betrachtungen benutzen zu können. Die genannten Erscheinungen haben meines Erachtens vollkommene Analogie mit einer metastabilen Dreiphasenlinie eines festen Hydrates (neben Flüssigkeit und Dampf), die realisierbar ist, weil ein unter den gegebenen Umständen mehr stabiles Hydrat sich nicht bildet, und wo das Gleichgewicht doch durch das Gleichsein der thermodynamischen Potentiale bestimmt ist.

Wenn wir also annehmen, dass der Wert des molekularen thermo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 194 und 678 (1908).

dynamischen Potentials im feuchten und trockenen Zustande verschieden ist, ist es klar, dass der Druck im trockenen Zustande ($D$) nicht auf der Fläche $Ep_0F$ liegt; dass der Druck in $D$ demjenigen in $C$ gleich wird, bleibt jedoch ein Zufall. Dass die thermodynamischen Potentiale im festen Zustande ungleich sind, ist eingeschlossen in der Erklärung, die Wegscheider geben will[1]). Die Annahme zweier verschiedener allotroper Formen hat ja diese Ungleichheit des $\mu$ zur Folge; wir brauchen jedoch meines Erachtens diese Annahme nicht — es besteht ausserdem keine einzige Indikation dieser Polymorphie —, weil auch bei seiner Erklärung die Gleichheit der Drucke ein Zufall bleibt. Nur fortgesetzte experimentelle Untersuchungen werden Licht in diese Sache bringen können; es sind jedoch leider nur sehr wenige Stoffe für diese Beobachtungen geeignet; einige Versuche, die mit den oben genannten Erscheinungen im direkten Verband stehen, werden unten besprochen.

### Dynamische Sublimationen.

Ramsay und Young zeigten im Jahre 1884[2]), dass die $P$-$T$-Linien für Eis und Kampfer, dynamisch und statisch bestimmt, übereinstimmen. Wie also eine Flüssigkeit eine bestimmte Siedetemperatur zeigt bei gegebenem Drucke, so hat ein fester Stoff eine gewisse Sublimationstemperatur. Die dynamischen und statischen Bestimmungen liefern nicht genau dieselben Werte, „weil ein bestimmtes Übermass des Druckes nötig ist, um den Dampf in den herumliegenden Raum hinauszuschicken, und deshalb soll der Stoff eine etwas höhere Temperatur haben, die mit dem etwas höhern Drucke in der nächsten Nähe des festen Stoffes korrespondiert.“ Die Unterschiede sind jedoch nur sehr geringe.

In einer später publizierten Arbeit[3]) wurde eine Reihe von Versuchen beschrieben mit dissociierenden Stoffen. Es zeigte sich, dass der Unterschied zwischen der Sublimationstemperatur und der statisch bestimmten Temperatur (bei gleichem Druck) gross sein konnte. Ihre Beobachtungen umfassen die folgenden Stoffe: Ammoniumchlorid, Aldehydammoniak, Phtalsäure, Bernsteinsäure, Butylchloralhydrat, Chloralhydrat, Chloralmethylacetal, Chloraläthylacetal und carbaminsaures Ammonium. Das Ammoniumchlorid lieferte statisch und dynamisch dieselbe $P$-$T$-Linie; bei den andern Stoffen wurden mehr oder weniger unregelmässige Kurven gefunden. Nur das Aldehydammoniak bildet eine Ausnahme; die auf beide Weisen gefundenen Linien zeigen eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 97 (1909).
[2]) Phil. Trans. **175**, 37 (1884).
[3]) Phil. Trans. **177**, 71 (1886).

analoge Form; die dynamische ist nur noch höhern Temperaturen verschoben im Vergleich mit der statischen.

Aus diesen Resultaten folgern wir, dass das Mass der Dissociation das Gleich- oder Verschiedensein der dynamisch und statisch bestimmten Werte nicht erklären kann; das stark dissociierte $NH_4Cl$ hat ja dasselbe Verhalten wie Eis und Kampfer. Ramsay und Young weisen darauf hin, dass diejenigen Stoffe, welche eine komplizierte molekulare Struktur besitzen, wie Aldehydammoniak, die Chloralhydrate, Bernsteinsäure und Phtalsäure, einen Unterschied der beiden *P-T*-Linien liefern. Diese Bemerkung kann natürlich nicht eine Erklärung der erwähnten Erscheinungen genannt werden.

Bancroft[1]) und van Rossem[2]) haben später diese Beobachtungen erklärt durch die Annahme, dass bei der Sublimation eines dissociierenden Stoffes eine Superposition zweier Geschwindigkeiten auftritt, die merklich verschiedene Grössen haben können: die Geschwindigkeit der Verdampfung des Stoffes unter Bildung nichtdissociierter Moleküle und diejenige der Dissociation im Dampfe in der Nähe des festen Stoffes.

Ist die Verdampfungsgeschwindigkeit viel grösser als die Dissociationsgeschwindigkeit, dann wird der Stoff umgeben sein von einem Dampf, der zu wenig dissociiert ist; der feste Stoff kann deshalb zu einer höhern Temperatur erhitzt werden.

In diesen Betrachtungen ist die Annahme eingeschlossen, dass bei der Verdampfung unter Bildung nichtdissociierter Moleküle die Dampfdrucklinie unterhalb der Gleichgewichtskurve liegt; wir betrachten dann als Dampfdrucklinie diejenige, welche auftritt, wenn bei jeder Temperatur der Partialdruck der nichtdissociierten Moleküle im Gleichgewichtsdampfe abgesetzt wird.

Diese Annahme, die bis jetzt wiederholt geäussert und benutzt wurde, und welche die Basis der Erklärung Bancrofts und van Rossems bildet, ist nun zweifelhaft geworden durch die Versuche Johnsons, weil beim Ausbleiben der Dissociation keine Partialdruckkurve, die praktisch mit der *T*-Achse zusammenfallen würde, sondern die Totaldruckkurve gefunden wurde.

In einer vorläufigen Mitteilung haben Prof. Smits und ich[3]) erwähnt, dass vielleicht die dynamisch und die statisch bestimmten *P-T*-Linien und die Dampfdrucke im feuchten und trockenen Zustande in direktem Verband stehen. Wir akzeptierten die Erklärungsweise Bancrofts

[1]) Journ. Phys. Chem. **3**, 72 (1899).
[2]) Dissertation Amsterdam; Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 257 (1908).
[3]) Loc. cit.

und van Rossems und nahmen an, dass der dynamisch bestimmte Dampfdruck beim Arbeiten mit einem Stoffe, der so langsam dissociiert, dass die Dissociationsgeschwindigkeit mit Bezug auf die Verdampfungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann, übereinstimmt mit dem Dampfdrucke im trockenen Zustande. Im ersten Falle wird der schnell verdampfende Stoff einen Dampf bilden, der nur aus nichtdissociierenden Molekülen besteht. Unsere Meinung ist deshalb, dass die Stoffe, welche bei den Bestimmungen Ramsays und Youngs Unterschiede der dynamischen und statischen Verdampfungswerte lieferten, besonders zu einer Wiederholung des Versuches Johnsons geeignet sind, und deshalb erwarten wir, wenn es möglich ist, einen dieser Stoffe in einen derartigen Zustand zu bringen, dass der Dissociation vorgebeugt wird, dass wir eine Dampfdrucklinie finden werden, welche merklich von der statischen verschieden sein wird.

Wir liessen uns bei diesen Betrachtungen hauptsächlich führen durch die Annahme van Rossems, dass beim Aldehydammoniak die dynamische $P$-$T$-Linie mit der Partialdrucklinie der nichtdissociierten Moleküle übereinstimmen würde. van Rossem vermutet, dass auch eine quantitative Übereinstimmung gefunden werden kann, wenn nur der Mechanismus der Dissociation des Aldehydammoniaks bekannt sein wird. Diese Sublimation ist jedoch eine nicht umkehrbare, wie sich weiter unten zeigen wird; ausserdem werde ich eine andere Indikation, dass das Aldehydammoniak nicht ein langsam dissociierender Stoff ist, später erwähnen.

Es hinterbleibt also die Frage, ob wir die Annahme van Rossems, welche qualitativ eine genügende Erklärung der Beobachtungen liefert, aufrecht erhalten können.

Bei genauer Betrachtung des Verhaltens des $NH_4Cl$ ergibt sich, dass dieser Stoff statisch und dynamisch gleiche $P$-$T$-Werte liefert; wir würden also mit van Rossem konkludieren, dass dieser Stoff eine grosse Dissociationsgeschwindigkeit besitzt; dies braucht jedoch nach dem Versuche Johnsons nicht der Fall zu sein; dissociiert oder nichtdissociiert, ist ja der Dampfdruck vollkommen derselbe. Der Dampfdruck bietet also kein Kriterium, ob die Dissociation auftritt oder nicht. Aus der Beobachtung, dass die Dampfdrucke statisch und dynamisch dieselben sind, können wir also nichts konkludieren. Auch können wir uns gar nicht denken, wie die Sachlage sein wird, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit so gewählt wird, dass die Dissociation eine partielle ist. Ob wir dann die gleichen oder verschiedene Dampfdrucke finden werden, ist ja gar nicht vorherzusagen.

Es ist also wirklich möglich, dass bei der dynamischen Bestimmung das $NH_4Cl$ nicht total, sondern partiell oder gar nicht dissociiert war. Im letztgenannten Falle würde das Verhalten des $NH_4Cl$ doch noch eine Ausnahme bilden können, und würde noch die Möglichkeit bestehen bleiben, dass andere Stoffe, welche nach der dynamischen und statischen Methode Unterschiede aufweisen, auch im feuchten und trockenen Zustande ein verschiedenes Verhalten zeigen, und wir also die Annahme van Rossems aufrecht erhalten können. Nur mit Hilfe seiner Annahme ist es ja klar, weshalb dissociierende Stoffe im Gegensatz zu nichtdissociierenden eine Überhitzung zeigen.

Von den Stoffen, welche von Ramsay und Young untersucht wurden, und welche bei ihren Versuchen Abweichungen zwischen den dynamisch und statisch bestimmten Drucken zeigten, sind jedoch leider nur wenige zu einer Wiederholung der Versuche Johnsons geeignet. Das Aldehydammoniak, das mir zufolge obengenannter Betrachtungen sehr geeignet vorkam, ist nicht brauchbar, erstens wegen der Bildung von Äthylidenimin, zweitens wegen der Nichtumkehrbarkeit der Verdampfung. Der einzige Stoff, der vielleicht Resultate liefern wird, ist das carbaminsaure Ammoniak, weil auch bei diesem Stoffe die dynamischen Werte merklich von den statischen verschieden sind. Diese Versuche wurden jedoch von Ramsay und Young mit unreinem Material ausgeführt; sie sind deshalb von mir wiederholt worden. Diese Beobachtungen und die Erscheinungen, welche bei Verdampfung des Aldehydammoniaks auftreten, werden unten besprochen.

### Das carbaminsaure Ammoniak.

Dieser Stoff wurde im Apparat der Fig. 2 hergestellt. Im Kolben $A$ wurde aus Ammonia liquida S. G. 0·900 das $NH_3$ bereitet, das mittels zweier langer Röhren mit $CaO$ getrocknet und kondensiert wurde auf $CaO$ im mit Kohlensäure und Alkohol gekühlten Gefässe $B$. Nachdem in $B$ eine genügende Menge erhalten war, wurde der flüchtigere Teil nach $D$ überdestilliert; das Kautschukrohr über $D$ wurde mittels eines Quetschhahnes verschlossen, der Apparat evakuiert, Kohlensäure in $C$ bereitet aus $NaHCO_3$ mit verdünnter Schwefelsäure und über $P_2O_5$ getrocknet. Beim Öffnen des Quetschhahnes bildete sich sofort ein weisser Stoff; die Masse wurde bald ganz fest und mit $CO_2$ im Kontakt gelassen, bis das Manometer keine Absorption mehr anzeigte. Der auf diese Weise bereitete Stoff war reines carbaminsaures Ammonium, weil die Titration einer abgewogenen, in einer bekannten Menge Schwefelsäure gelösten Menge die theoretischen Werte lieferte:

198·9 mg brauchten 63·13 ccm Schwefelsäure 0·0807-norm.
255·0 „ „ 80·75 „ „ 0·0807- „
Ammoniakgehalt: **43·62**, bzw. **43·52**%, theoretisch **43·64**%.

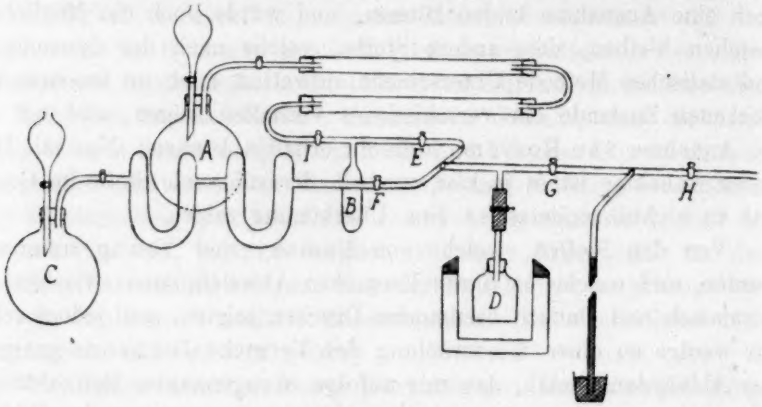



Fig. 2.

Die Sublimationen wurden ausgeführt im Apparat der Fig. 3. Der Stoff wurde aus *H* in das **U**-förmige Rohr *D* sublimiert, das in einem Kohlensäure- und Alkoholgemisch abgekühlt wurde. Der Stoff wurde

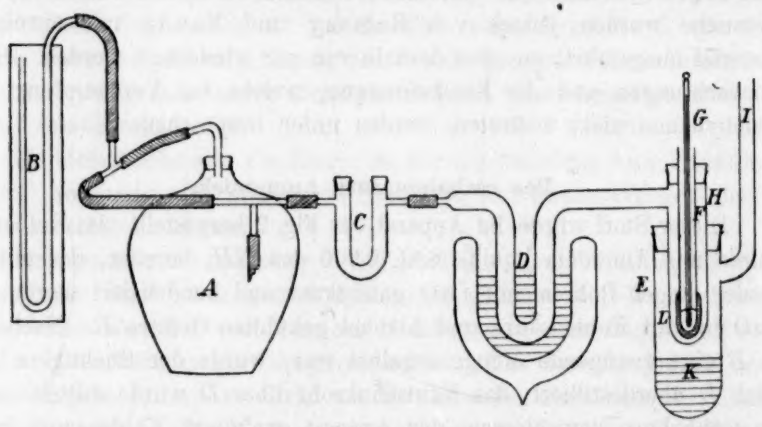



Fig. 3.

auf sehr verschiedene Weisen in das Rohr *H* eingebracht; in Fig. 3 ist die Arbeitsart bei der ersten Versuchsreihe angegeben worden. Das Gefäss *E* mit dem weiten aufsteigenden Kühler *J* fasste eine siedende Flüssigkeit. Das Rohr *D* war mittels eines Kautschukrohres mit *C* (von *CaO* versehen) verbunden; der Druck, der mittels der 40 bis 50 Liter fassenden Flasche *A* konstant erhalten wurde, wurde am Manometer *B*

abgelesen; zur Herstellung des erwünschten Druckes wurde eine Wasserstrahlpumpe benutzt.

I. In der ersten Versuchsreihe wurde das carbaminsaure Ammonium in *H* gebracht; das Rohr *F* wurde in *H* mittels eines Korkes und Kitt befestigt. Das Rohr *D* wurde direkt mit der Wasserpumpe verbunden, der Stoff auf das innen mit Kohlensäure und Alkohol gekühlte Rohr *F* sublimiert. Als eine Schicht von 2 bis 3 mm Dicke auf *F* entstanden war, wurde der Alkohol aus *F* beseitigt, an dessen Stelle Quecksilber hineingeführt, bis das Thermometerreservoir ganz von der Flüssigkeit umgeben war. Die Ablesung der Temperatur geschah alle 15 Sekunden. Nach dem Versuche wurden die Beobachtungen graphisch dargestellt, der Wendepunkt in der Linie gesucht; diese Punkte, welche die Sublimationstemperaturen bei den gegebenen Drucken aufweisen, konnten meistens sehr genau bestimmt werden; die Temperatur war meistens während einiger Minuten völlig konstant.

Die Bestimmungen sind in untenstehender Tabelle und in der Fig. 4 gesammelt worden, jede mit der Versuchsnummer versehen.

Tabelle 1.

| Versuchsnummer | Druck (mm Quecksilber) | Sublimationstemperatur | Siedeflüssigkeit |
|---|---|---|---|
| 1 | 585 | 56·3 | Anilin |
| 2 | 423 | 66·3 | „ |
| 3 | 427 | 67·8 | „ |
| 4 | 590 | 59·8 | „ |
| 5 | 590 | 55·8 | „ |
| 6 | 588 | ± 56 | „ |
| 7 | 592 | 56·8 | Wasser |
| 8 | 592 | kein deutlicher Wendepunkt | Naphtalin |

II. Die Temperatur wurde thermoelektrisch bestimmt; in das Rohr *F* wurde ein Thermoelement Eisen—Konstantan und ein Tropfen Paraffinöl hineingeführt. Die fremde Masse, welche von dem sublimierenden Stoffe erwärmt werden musste, war bei dieser Versuchsreihe viel geringer als bei I; es wurden nun höhere Sublimationstemperaturen beobachtet; diese sind also von der Experimentierart abhängig. Die Temperatur wurde aus den Ablesungen am Spiegelgalvanometer berechnet.

Tabelle 2.

| Versuchsnummer | Druck (mm *Hg*) | Sublimationstemperatur | Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| 9 | 585 | ± 65 | Anilin |
| 10 | 586 | 73 | „ |
| 11 | 582 | 67·3 | „ |
| 12 | 585·9 | ± 65 | „ |
| 13 | 585 | 59 | „ |

III. Ein Versuch beim atmosphärischen Drucke wurde angestellt durch Befestigung eines mit carbaminsaurem Ammonium versehenen Rohres mittels eines Korkes im Gefässe *E*.

Tabelle 3.

| Versuchsnummer | Druck (mm *Hg*) | Sublimations-temperatur | Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| 14 | 766 | 59 | Anilin |

IV. Mit Hilfe eines kurzen weiten Rohres wurde das Thermoelement mit einem Pfropfen des carbaminsauren Ammoniums versehen, der durch geringe Erwärmung am Thermoelement herausgezogen wurde. Das Thermoelement wurde dann im Rohr *H* luftdicht befestigt.

Tabelle 4.

| Versuchsnummer | Druck (mm *Hg*) | Sublimations-temperatur | Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| 15 | 245·3 | 45 | Anilin |
| 16 | 42 | 26·5 | Alkohol |
| 17 | 10 | 24·5 | „ |
| 18 | 10 | 21·5 | „ |
| 19 | 245 | 42·9 | „ |
| 20 | 245 | 42·3 | „ |
| 21 | 10 | 18·5 | „ |

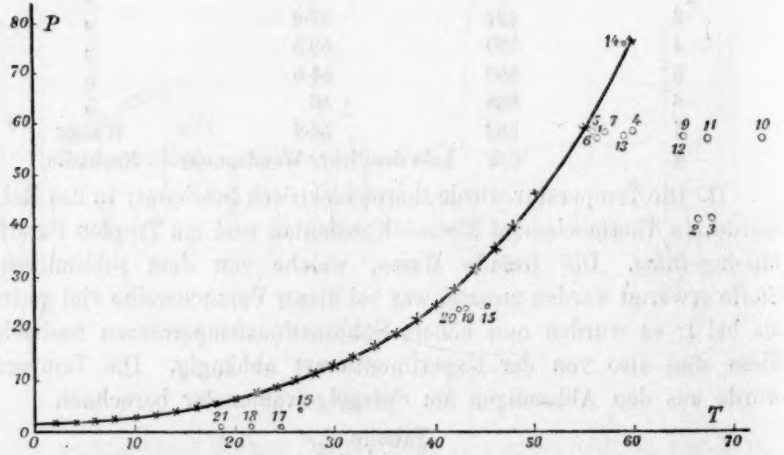



Fig. 4.

Bei einer Betrachtung der Resultate obenstehender Versuche, welche in der Fig. 4 graphisch dargestellt sind, zeigt sich ein grosser Einfluss der äussern Umstände auf die Sublimationstemperatur. Die dynamischen Punkte liegen sehr unregelmässig, was besonders aus den Beobachtungen

beim Drucke von 60 cm klar hervorgeht. Von einer dynamischen *P-T*-Linie ist hier gar keine Rede.

Mit Hilfe der Annahme van Rossems können wir von den oben genannten Erscheinungen eine plausible Erklärung geben. Wenn die Sublimationserscheinungen die Folge einer Superposition zweier Geschwindigkeiten sind, so ist es klar verständlich, dass Variationen in der Erwärmungsmethode einen Einfluss ausüben werden auf beide Geschwindigkeiten, aber auf beide nicht in demselben Masse. Wir nehmen also an, dass bei den Bestimmungen, welche nur eine geringe Abweichung von der statischen Linie zeigen, der feste Stoff von einem Dampfe berührt wird, dessen inneres Gleichgewicht fast erreicht ist, während bei den bei höhern Temperaturen gelegenen Bestimmungen die relative Menge der nichtdissociierten Moleküle grösser ist als im Gleichgewichtsdampfe.

Nehmen wir nun an, dass bei einer Sublimation, welche so schnell ausgeführt wird, dass die Moleküle keine Zeit haben, sich zu zerlegen, die Werte auf der Partialdrucklinie der nichtdissociierten Moleküle liegen würden, welche wegen der grossen Dissociation in der Nähe der *T*-Achse liegt, so ist es klar, dass eine geringe Störung des Gleichgewichtes eine grosse Temperaturerhöhung verursachen kann, und dass umgekehrt beim 10. Versuche, der eine grosse Abweichung von der statischen Linie zeigt, die Temperaturerhöhung die Folge einer sehr geringen Änderung der Zahl der nichtdissociierten Moleküle sein kann.

Die Art des Siedens zeigt ausserdem einen grossen Einfluss, denn wenn die Flamme einen Augenblick entfernt wurde, und nachdem das Sieden aufgehört hatte, wieder erhitzt wurde, war es möglich, den Stoff plötzlich auf eine höhere Temperatur zu erhitzen, welche dann wieder einige Zeit konstant blieb.

Diese Unregelmässigkeiten zeigen alle, dass eine bestimmte Sublimationstemperatur bei diesen Stoffen nicht besteht.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass einige Versuche, zur Kontrolle der Methode mit Kampfer angestellt, Temperaturen lieferten, welche während fünf bis neun Minuten praktisch konstant waren.

Ein Einfluss der Siedeflüssigkeit ist aus den Beobachtungen leicht erkennbar. Der Versuch 7 mit Wasser (100°) lieferte eine Temperatur, welche niedriger ist als bei den meisten Bestimmungen mit Anilin (180°) bei gleichem Drucke; Punkt 15 mit Anilin liegt bei höherer Temperatur als 19 und 20 mit Alkohol (78°).

Ein gleichartiger Einfluss trat auch hervor bei einem Versuche mit Handelscarbamat. Die Temperatur, welche beim Sieden mit Alkohol

mit 47 der Galvanometerschale korrespondierte, zeigt für Wasser 60 bis 61, mit Anilin einen Wert, der höher war als 100. Auch bei diesem Präparate war wiederum ein Einfluss der zeitlichen Entfernung der Flamme deutlich erkennbar.

### Das Aldehydammoniak.

Das Aldehydammoniak wurde aus flüssigem Ammoniak und Aldehyd hergestellt, welche bei — 80° unter heftigem Zischen reagieren; das $NH_3$ soll bei dieser Bereitung im Überschuss sein, denn sonst tritt bald Braunfärbung auf. Nach Lösen in Alkohol und Präcipitieren mit Äther lieferten die Analysen die folgenden Werte:

273·9 mg in 70·30 ccm $H_2SO_4$ (0·0807-norm.); rücktitriert mit 11·80 ccm $NaOH$ (0·0999-norm.). **27·9** % $NH_3$. Theoretischer Wert **27·9** %.

238·8 mg in 70·30 ccm $H_2SO_4$ (0·0807-norm.); rücktitriert mit 17·37 ccm $NaOH$ (0·0999-norm.). **28·0** % $NH_3$. Theoretischer Wert **27·9** %.

Eine Dampfdruckbestimmung mit einem Apparate nach Leopold[1]) zeigt, dass der Stoff beim langsamen Erwärmen bei ca. 80° den atmosphärischen Druck erreicht, dass das Aldehydammoniak also keinen Schmelzpunkt, sondern einen Sublimationspunkt bei dem atmosphärischen Drucke besitzt. Nach Abkühlung bis Zimmertemperatur und eintägigem Stehen war der Druck noch 30mal grösser als im Anfang; diese Dissociation ist also nicht umkehrbar. Die Werte der statischen Linie, welche beim Erwärmen erhalten wurde, und welche etwa mit denjenigen Ramsays und Youngs übereinstimmten, sind also nicht genau; bei sinkenden Temperaturen bekam ich von den vorigen merkbar abweichende Werte; wir können also auch der Bestimmung der dynamischen Linie keinen Wert beilegen.

Dass beim Erwärmen wirklich eine nicht umkehrbare Spaltung auftritt, ergab sich auch bei der Bestimmung des Schmelzpunktes. Das erste Mal fing die Schmelzung (im zugeschmolzenen Rohre) bei 93° an und war bei 94° beendet. Nach Abkühlung und wiederholter Erhitzung war alles bei 84° geschmolzen. Beim nachherigen Öffnen des Rohres wurde ein intensiver Ammoniakgeruch konstatiert, und beim Erhitzen mit geöffnetem Rohre war bei 30° schon viel Flüssigkeit entstanden, welche höchstwahrscheinlich auch schon bei Zimmertemperatur (vor dem Öffnen des Rohres) anwesend war.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 367 (1909).

Die oben erwähnten Versuche wurden angestellt, weil das Aldehydammoniak die einzige Substanz war, welche bei den dynamischen Bestimmungen eine regelmässige, von der statischen abweichende *P-T*-Linie lieferte. Das Resultat ist also, dass dieser Ausnahmefall verschwindet. Auch van Rossems Konklusion, dass das Aldehydammoniak ein langsam dissociierender Stoff sein soll, muss fallen. Wäre die Dissociationsgeschwindigkeit wirklich klein mit Bezug auf die Verdampfungsgeschwindigkeit, so würde bei einer Dampfdichtebestimmung nach Hoffmann beim Verdampfen des festen Stoffes die Volumenzunahme nicht beendet sein; das Quecksilber würde dann noch beträchtlich sinken müssen, weil die Dissociation unter Vermehrung der Molekülzahl stattfindet; ich konnte dies jedoch nicht konstatieren. Gleich nach dem Verschwinden des festen Stoffes bekam ich schon einen Wert, der auf beträchtliche Dissociation hinwies.

Amsterdam, Anorg. Chem. Lab. der Universität.

# Elektrizitätsleitung durch Glas.

Von

**M. Le Blanc und F. Kerschbaum.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 10.)

## Einleitung.

Die Beobachtung, dass durch Glas eine Elektrizitätsleitung stattfindet, deren Stärke unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Glassorten wechselt, ist schon sehr alten Datums.

Um die Mitte des vergangenen Jahrhundertes trat man der Frage nach der Natur dieser Leitung durch Glas näher und erkannte, dass gleichzeitig mit dem Durchgange der Elektrizität chemische Veränderungen einhergehen, und man daher elektrolytische Leitung anzunehmen habe. Speziell Buff und Beetz[1]) beschäftigten sich eingehender mit der Erscheinung der galvanischen Polarisation an Glas.

Bei den Versuchen, die meistens bei der Temperatur von 100 bis 200° vorgenommen wurden, brachte man Glas in der Form von Platten oder Reagenzrohren auf beiden Seiten mit einer leicht schmelzenden Metallegierung oder Quecksilber in Berührung und schuf dadurch eine Anordnung, bei der ein Ladungsausgleich zwischen den beiden Metallbelegungen nur durch die Masse des erwärmten Glases stattfinden konnte. Schloss man dieses System, ein empfindliches Galvanometer und ein Daniellelement zu einem Stromkreis, so fand man, dass der Strom, welcher durch die E. K. des Elementes hervorgerufen wurde, im ersten Momente einen relativ bedeutenden Wert zeigte, schnell jedoch absank und schliesslich so gering wurde, dass er vom eingeschalteten Galvanometer nicht mehr angegeben wurde.

Den Grund dieser Stromschwächung sah Buff in der mit der Dauer des Stromes allmählich wachsenden Gegenkraft der Polarisation. Diese steige schliesslich zu einem Werte an, welche der E. K. des Daniellelementes nahezu gleichkomme, so dass der dann durchfliessende Strom zu schwach sei, um das verwendete Galvanometer noch merklich abzulenken. Wohl hatte Buff die Gegenkraft der Polarisation mit

[1]) Buff, Lieb. Ann. **90**, 257 (1854). — Beetz, Pogg. Ann. **92**, 452 (1854).

wachsender Elementezahl, also Erhöhung der primär angelegten Spannung, nur wenig wachsend gefunden, weitere Schlüsse hieraus aber nicht gezogen.

Im Jahre 1884 veröffentlichte E. Warburg[1]) seine bekannte wichtige Arbeit: „Über die Elektrolyse des festen Glases", in welcher er eine wesentlich abweichende Erklärung der eben beschriebenen Erscheinungen gab und verschiedene Gesetzmässigkeiten, die sich ihm bei der Elektrolyse von Natronglas ergeben hatten, quantitativ festlegte.

Bei Wiederholung der Versuche von Buff mit einer höhern primären Spannung (etwa 60 Volt) und bei einer Temperatur von 290° fand er, dass auch dann eine sehr bedeutende Stromschwächung eintrat. Binnen einer Stunde war der Wert der Stromstärke auf rund den tausendsten Teil des beobachteten Anfangswertes zurückgegangen. Wollte man auch in diesem Falle zur Erklärung das Auftreten einer E. K. der Polarisation annehmen, so müsste diese den Wert von fast 60 Volt erreichen! Derartige E. K. hat man aber bei chemischen Vorgängen überhaupt noch nie beobachtet.

Warburg kam daher zur Ansicht, dass Polarisationserscheinungen nur eine untergeordnete Rolle bei der Stromschwächung spielen, und der Hauptgrund für letztere in der Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht von $SiO_2$ zu suchen sei. Glas schliesse sich also in dieser Hinsicht den unipolaren Leitern an.

Warburgs Versuche wurden an Rohren aus natronreichem Thüringer Glas angestellt, wobei Quecksilber als Elektrodenmaterial diente. Bei seinen Versuchsbedingungen konnte er feststellen, dass der einzige beobachtbare chemische Vorgang, der den Abfall der Stromstärke und somit die Ausbildung der schlecht leitenden Schicht begleitete, in einer Abscheidung von *Na* an der Kathode bestand. Daher war als Grund für den hohen Widerstand der Schicht eine Verarmung derselben an *Na* anzunehmen. Weiter erschien die Vorstellung gegeben, dass deren Sitz an der Anodenseite der Glasmasse zu suchen sei. In der Tat wurde die Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht, welche sich dem Auge zu erkennen gab, indem sie die Farben dünner Blättchen hervorbrachte, vollkommen vermieden, wenn man *Na*-Amalgam als Anodenbelegung verwandte und so eine Verarmung der Anodenseite der Glasmasse an *Na* verhinderte.

Bei Versuchen, den Widerstand der schlecht leitenden Schicht zu bestimmen, konnte Warburg beobachten, dass dieser Widerstand keinen

[1]) Wied. Ann. **21**, 622 (1884).

konstanten Wert besass, sondern bei Erhöhung der anliegenden Spannung abnahm. Denn die Stromstärke wuchs schneller, als dem Ohmschen Gesetze entsprach. Diese Abweichungen, die noch bei einer Stromstärke von $1.10^{-5}$ Amp. auftraten, glaubte Warburg durch die Stromwärme erklären zu können. Es ist selbstverständlich, dass eine solche Erklärungsmöglichkeit dann gegeben ist, wenn über die Dicke der schlecht leitenden Schicht eine entsprechende Annahme gemacht wird. Indem Warburg für deren Dimension die Grössenordnung von $1.10^{-4}$ mm ansetzte, konnte er die beobachteten Abweichungen als Folgen Joulescher Wärme deuten. Doch hat er selbst diesen Erklärungsversuch später wieder zurückgezogen, ohne einen neuen zu geben[1]).

Mit weitern Untersuchungen über die schlecht leitende Kieselsäureschicht hat sich Warburg nicht viel beschäftigt. Denn unter seinen Versuchsbedingungen war die Intensität des übrigbleibenden Leitungsstromes so gering, dass es aussichtslos erscheinen musste, dessen Existenz gegebenenfalls mit beobachtbaren chemischen Veränderungen zu verknüpfen und daraus einen Rückschluss auf die Natur der schlecht leitenden Schicht und deren Elektrizitätsleitung zu ziehen.

Änderungen der Versuchsbedingungen verschieben jedoch die Verhältnisse wesentlich, so dass der „Leitungsstrom" und hiermit zusammenhängende Erscheinungen eine Grössenordnung erreichen, die elektrochemische Beziehungen auffinden lässt.

Ausser diesen Versuchen, bei denen reine Quecksilberelektroden zur Anwendung kamen, hat Warburg die Elektrizitätsleitung durch Glas für den Fall der Verwendung einer *Na*-Amalgamanode eingehend studiert und ist auf diesem Wege zu sehr bemerkenswerten Schlüssen gekommen. Da die Kenntnis seiner Resultate zum Verständnis der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen wesentlich ist, seien die betreffenden Ergebnisse zusammengefasst:

Durch Verwendung einer *Na*-Amalgamanode wurde, wie schon erwähnt, die Ausbildung der schlecht leitenden Schicht vermieden, und es konnte dann durch ein dünnwandiges Reagenzrohr aus Natronglas von 26 qcm durchströmter Glasoberfläche und einer Dicke von 0·031 cm bei 300° und einer angelegten Spannung von etwa 60 Volt ein dauernder Strom von 0·06 bis 0·08 Amp. fliessen, der eine genaue quantitative Bestimmung der kathodisch ausgeschiedenen *Na*-Menge zuliess. Die

[1]) Als analoge Abweichungen vom Ohmschen Gesetz F. Tegetmeier (Wied. Ann. **41**, 18, 1890) an dicken Quarzplatten beobachtete, in denen die Existenz von Schichten überhaupt nicht angenommen werden konnte.

Versuche ergaben, dass die abgeschiedene *Na*-Menge der durchgeleiteten Strommenge streng proportional war, das Faradaysche Gesetz daher galt.

Während man auf diese Weise in der Lage ist, das im Glas ursprünglich enthaltene *Na* durch solches aus dem Amalgam zu ersetzen, geht mit einem derartig elektrolysierten Glas keine sichtbare Veränderung vor sich, und es verhält sich auch in optischer Beziehung wie gewöhnliches Glas.

In Analogie mit den Erscheinungen in wässerigen Lösungen sollte man annehmen, dass beim Durchgange des elektrischen Stromes eine Wanderung beider Ionen, der positiv geladenen *Na*-Ionen in der einen und der negativ geladenen Silikationen in der andern Richtung stattfände. Warburg erwartete demgemäss die Bildung einer Natriumsilikatschicht an der Anode. Da jedoch von einer derartigen Schicht absolut nichst wahrnehmbar und auch — in sorgfältigen speziellen Versuchen — eine Verschiebung der Glasmasse bei der Elektrolyse überhaupt nicht, also auch nicht in der Richtung nach der Anode hin, festzustellen war, so ergab sich mit erheblicher Sicherheit der Schluss, dass die Silikationen im Glase praktisch unbeweglich sind und an der Elektrizitätsleitung nicht merkbar teilnehmen; letztere geschieht lediglich durch die Natriumionen. Schliesslich stellte er fest, dass für unverändertes Natronglas, also das System *Na*-Amalgam—Natronglas—*Na*-Amalgam, das Ohmsche Gesetz gilt.

Im Anschlusse an Arbeiten über die Elektrizitätsleitung in kristallisiertem Quarz sind später von Tegetmeier[1]), einem Schüler Warburgs, Versuche gemacht worden, auch andere Metalle in der Form ihrer Amalgame in Natronglas einzuführen. Dieselben hatten nur bei *Li*-Amalgam ein positives Ergebnis. Die Einwanderung von *Li*-Ionen in das Natronglas gab sich auch direkt dem Auge zu erkennen, indem das ursprünglich klare Glas sich in eine schneeweisse Schicht umwandelte, soweit eben *Li* in das Glas eindrang. Für derartig umgewandeltes Glas erwies sich das Ohmsche Gesetz als gültig.

Es sei noch hervorgehoben, dass von Tegetmeyer niemals im Kathodenraum *K* und *Ca* aufgefunden werden konnte, obwohl doch diese Metalle in der Masse des Glases ebenfalls reichlich enthalten waren[2]).

[1]) Wied. Ann. **41**, 19 (1890).

[2]) Natronglas enthält im Mittel: 10 bis 15% $Na_2O$; 3 bis 6% $K_2O$; 16 bis 20% $CaO$; Spuren anderer Oxyde, der Rest ist $SiO_2$. Warburg (loc. cit.) hat geringe Mengen Kalium im kathodischen Quecksilber nachweisen können.

## Untersuchungen an Natronglas.

### 1. Der Apparat und die Versuchsanordnung.

Nachdem zunächst mit der von Warburg benutzten Anordnung einige Versuche wiederholt, und seine Resultate bestätigt worden waren[1]), wurde eine neue Anordnung erdacht. Denn zur Erreichung möglichst genau reproduzierbarer Werte und einer zahlenmässigen Festlegung der Vorgänge bei der Elektrolyse des Glases erschien es wünschenswert, diesen Stoff in geometrisch besser definierter Gestalt zu untersuchen, als es bei Verwendung von geblasenen Glasröhren möglich war. Es wurden deshalb planparallele, geschliffene Platten aus Glas dem Durchgange des elektrischen Stromes unterworfen, indem an den beiden Seiten der Platten durch Metallbelegungen Elektroden geschaffen wurden.

Überblickt man die Literatur über Untersuchungen der Elektrizitätsleitung in festen Stoffen, so begegnet man immer wieder derselben experimentellen Schwierigkeit: der Herstellung einwandfreier Kontakte. Man hat die verschiedensten Mittel verwendet, zwischen Elektrodenplatten, die meist aus *Pt* bestanden, und festen Stoffen, seien es nun Oxyde, Sulfide oder Verbindungen von „Salzcharakter" definierte Kontakte zu erhalten. Verwendung von Blattgold, Graphit[2]), galvanischem Verkupfern[3]) oder Platinieren durch Einbrennen einer Platinierungsflüssigkeit[4]) haben im Verein mit der Anwendung starken Druckes[5]) sicherlich mechanisch einwandfreie Kontakte erzielen lassen. Und dennoch zeigten sich auch bei sorgfältigem Arbeiten häufig Störungen durch Kontaktveränderlichkeit[6]).

Ein Grund hierfür liegt wohl im Auftreten von Zersetzungsprodukten an den Elektroden für den Fall elektrolytischer Leitung. An einen brauchbaren Kontakt muss daher auch die Forderung gestellt werden, dass er aus einem Material bestehe, welches die Produkte der Elektrolyse, ohne merkbare Änderung der eigenen Leitfähigkeit, aufnehmen kann.

Aus diesen Überlegungen und Erfahrungen ergab sich, dass Queck-

[1]) Roberts-Austen (Molekulare Porosität, Engineering **55**, 608, 630; **59**, 742) hat Warburgs und Tegetmeiers Versuche ebenfalls wiederholt und einige weitere unentschiedene Experimente über Einwanderung von Metallen in Glas angestellt.

[2]) Rosenthal, Wied. Ann. **43**, 700 (1891).

[3]) O. Reichenheim, Diss. Freiburg i. B. 1906.

[4]) F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505 (1906).

[5]) L. Graetz, Wied. Ann. **29**, 314 (1886).

[6]) Streintz, Leitvermögen gepresster Pulver. Stuttgart 1903.

silberelektroden jedenfalls beizubehalten waren. Sie bewährten sich auch ausgezeichnet.

Spezielle Versuche zeigten, dass der bestehende Wert der Stromstärke unverändert blieb, wenn der Druck, unter dem das Quecksilber an den festen Körper gepresst wurde, von 1 cm Quecksilberhöhe auf 50 cm gesteigert wurde.

Der Apparat, welcher eine Elektrolyse von Glasplatten unter Verwendung von Quecksilberelektroden bei Temperaturen bis zu 350° gestattete, ist in seinen wesentlichen Teilen in nebenstehender Fig. 1 abgebildet.

Durch eine Einspannvorrichtung aus Messing, die in der Figur durch die beiden Metallbacken (1) angedeutet ist, konnten zwei gerade Rohre aus schwerschmelzbarem Glase mit wulstförmig verstärkten und plan geschliffenen Enden einander derart gegenübergestellt werden, dass sie vollkommen aufeinander passten, was durch exakte Ausführung des Einspannapparates und entsprechende Feinregulierung erreichbar war. Zwischen die geschliffenen Enden wurde die zu elektrolysierende Platte (planparallel und gleichmässig dick auf $\pm 0{\cdot}002$ mm) gebracht. Presste man an diese die beiden Schlifflächen der Rohre durch eine starke Feder an, so war die Platte, ohne Verwendung irgend welchen Dichtungsmittels, quecksilberdicht eingespannt. Das Anodenrohr war ein gerades, zylindrisches Glasrohr von 10 mm Innenweite, 1·5 mm

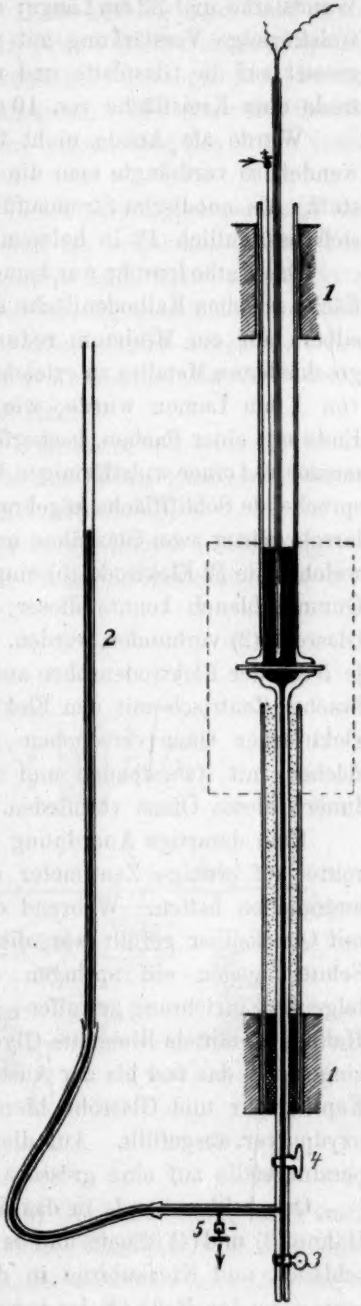



Fig. 1.

Wandstärke und 22 cm Länge; es zeigte am untern Ende die angedeutete, wulstförmige Verstärkung mit planer, 3 mm breiter Schlifffläche. Aufgesetzt auf die Glasplatte und mit Quecksilber gefüllt, gab es als Elektrode eine Kreisfläche von 10 mm Durchmesser.

Wurde als Anode nicht Quecksilber, sondern *Na*-Amalgam verwendet, so verdrängte man die Luft durch getrockneten, reinen Wasserstoff. Als anodische Stromzuführung diente ein dünner Eisendraht, da sich bekanntlich *Pt* in heissem Quecksilber ziemlich rasch löst.

Das Kathodenrohr war komplizierter gestaltet. Bei einer der Anodenfläche gleichen Kathodenfläche sollte die Menge des kathodischen Quecksilbers auf ein Minimum reduziert werden, um die Analyse des ausgeschiedenen Metalles zu erleichtern. Ein sehr starkwandiges Kapillarrohr von 1 mm Lumen wurde, wie aus der Fig. 1 zu ersehen, am obern Ende mit einer flachen, becherförmigen Erweiterung von 10 mm Durchmesser und einer wulstförmigen Verstärkung versehen, an welcher die entsprechende Schlifffläche angebracht wurde. Das untere Ende dieses Kapillarrohres trug zwei Glashähne und ein kapillares seitliches Ansatzrohr, in welches die *Pt*-Elektrode (5) eingeschmolzen war; durch einen passenden Gummischlauch konnte dieser Ansatz mit dem vertikal verschiebbaren Glasrohr (2) verbunden werden. Zum Versuche wurde nur die Platte und je 5 cm der Elektrodenrohre auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht. Zentrisch mit den Elektrodenrohren konnte nämlich ein kleiner elektrischer Ofen verschoben werden. Durch Abdecken seiner Endflächen mit Asbestpappe und *Al*-Blech wurde jede Luftströmung im Innern dieses Ofens vermieden.

Eine derartige Anordnung brachte es aber mit sich, dass die Glasrohre auf wenige Zentimeter einen Temperaturabfall von rund 300° auszuhalten hatten. Während das Anodenrohr, welches zu 4 cm Höhe mit Quecksilber gefüllt war, dieser Anforderung entsprach, wurde zum Schutze gegen ein Springen des quecksilbergefüllten Kapillarrohres folgende Einrichtung getroffen: Das Kapillarrohr wurde bald oberhalb des Hahnes (4) mittels Bleiglätte-Glycerinkitt in ein weiteres starkes Glasrohr eingekittet, das fast bis zur Ausbauchung emporreichte, und der zwischen Kapillarrohr und Glasrohr hierdurch gebildete Hohlraum mit Kupferoxydpulver ausgefüllt. Auf diese Weise erreichte man, dass das Temperaturgefälle auf eine grössere Strecke ausgedehnt wurde.

Quecksilber wurde in das Kathodenrohr eingeführt, indem man die Hähne (3) und (4) öffnete und es durch das Ende bei (3) mittels Gummischlauch und Niveaubirne in dem Kapillarrohr und dem damit kommunizierenden Rohr (2) langsam emporsteigen liess; waren diese beiden

Rohre gefüllt, so schloss man Hahn (3). Diese Füllung fand statt, wenn die Platte in den Apparat zwar eingesetzt, jedoch noch nicht eingespannt war. Die durch das aufsteigende Quecksilber verdrängte Luft konnte also leicht zwischen den Schliffflächen austreten. Erst wenn das Quecksilber den ganzen Kathodenraum einnahm, presste man die Rohre durch Federkraft an die Platte.

Es ist selbstverständlich, dass die Rohre sorgfältigst gereinigt und getrocknet waren; dennoch erwies es sich als zweckmässig, das Einfüllen des Quecksilbers in das Kathodenrohr dann vorzunehmen, wenn dieses möglichst warm war, weil dadurch das Hängenbleiben von Luftbläschen an der Glaswand vermieden wurde. Unter diesen Vorsichtsmassregeln hat sich ein Auskochen des Kathodenrohres im Vakuum vor Beginn der Elektrolyse als unnötig gezeigt.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 skizziert und gliedert sich in:

A. den eben beschriebenen Apparat zur Elektrolyse von Platten,

B. die an diesen angeschlossene Messanordnung,

C. eine davon unabhängige Anlage zur elektrischen Heizung,

D. die Einrichtung zur elektrischen Temperaturmessung.

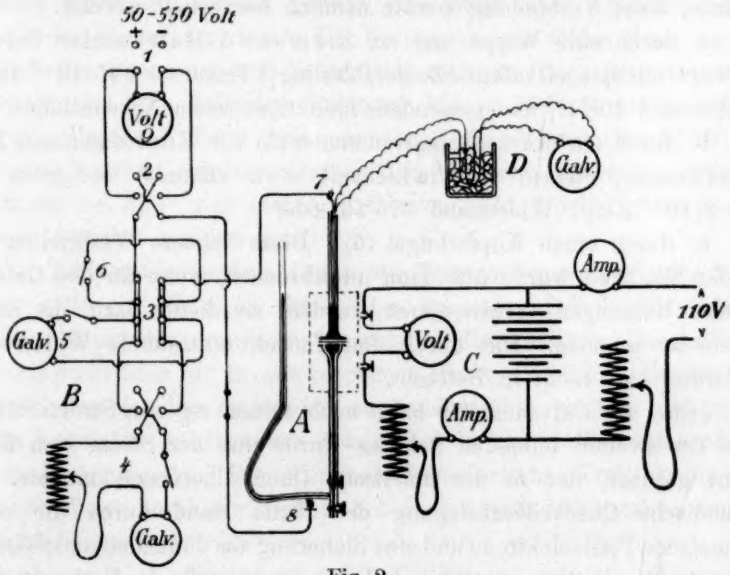



Fig. 2.

Die gesamte Messanordnung war auf Glas aufgestellt, mit Paraffin isoliert und zeigte keinen Isolationsfehler. Während über den Untersuchungsapparat *A* an dieser Stelle nichts weiter zu berichten ist, sei nachfolgend die Messanordnung näher beschrieben.

Als Stromquelle dienten zwei grosse Akkumulatorenbatterien zu je 160 Volt und der eine Ast der städt. Gleichstromleitung zu 220 Volt. Hierdurch konnten Potentialdifferenzen bis zu rund 550 Volt erreicht werden. Den positiven Pol der Kombination bildete, von Spannungen von 220 Volt aufwärts, der Nulleiter des städt. Netzes, und nur der negative Pol hatte ein vom Erdpotential verschiedenes Potential. Der positive Strom wurde zuerst zu den Messapparaten, dann zum Untersuchungsapparat und von diesem zum negativen Pol geführt. Hierdurch erreichte man, dass die Messapparate — die verschiedenen Amperemeter — Erdpotential, bzw. nur den geringen notwendigen Spannungsabfall aufwiesen, ein Umstand, der für eine Anordnung nur vorteilhaft ist.

Die angelegte Spannung konnte von 10 zu 10 Volt variiert werden und wurde durch Präzisionsinstrumente (9) (Voltmeter von Siemens & Halske, mit Messbereichen bis 3, 15, 150 und 150, 750 Volt) bestimmt.

(1) ist der Hauptschalter. Der positive Strom wurde vom positiven Pol über eine Wippe zu einer leitenden Schiene (3) geführt, welche auf mehrfache Weise mit einer zweiten solchen Schiene verbunden werden konnte; diese Verbindung konnte nämlich hergestellt werden:

a. durch eine Wippe und ein Siemens & Halskesches Galvanometer (4) mit Spiegelskala und Zeigerablesung [1 Teilstr. $= 2 \cdot 45 \cdot 10^{-7}$ Amp.[1]), Widerstand 408 $\Omega$] und passendem induktionsfreiem Nebenschluss; oder

b. durch ein d'Arsonvalgalvanometer (5) von Edelmann mit Fernrohrablesung, dessen Empfindlichkeit etwa zehnmal so gross war ($= 2 \cdot 10^{-8}$ Amp., Widerstand 375 $\Omega$), oder

c. durch einen Kupferbügel (6). Diese letztere Verbindung der beiden Schienen wurde nur dann unterbrochen, wenn an den Galvanometern Messungen vorgenommen wurden; sie diente dazu, die Instrumente zu schonen. Die durch den Tausch eintretende Widerstandsänderung kam nicht in Betracht.

Jedes der Galvanometer hatte noch seinen eigenen Stromschlüssel. Von der zweiten leitenden Schiene wurde nun der Strom zum Eisendraht geführt, der in die anodische Quecksilbermasse tauchte. Die kathodische Quecksilberbelegung der Platte stand durch die eingeschmolzene Platinelektrode und eine Sicherung aus dünnstem umsponnenen Silberdraht mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung.

Für genaue Untersuchungen an Glas ist eine gute Temperaturkonstanz unbedingt erforderlich. Zur Heizung wurde deswegen ein

[1]) Diese Grösse ist der Wert der im folgenden angenommenen Einheit der Stromstärke.

elektrischer Ofen aus Nickeldraht verwendet, der bei einem Energieaufwand von 40—45 Watt Temperaturen zwischen 300 und 350° konstant halten liess. Seine Höhe betrug 10 cm, sein Aussendurchmesser 9 cm, das Innenrohr war 3·5 cm weit. Gegen Wärmeverlust wurde er durch gebrannte Magnesia und *Al*-Blech geschützt. Die Versuchsanordnung verlangte ein beiderseits offenes Heizrohr; hatte man den Ofen in die gewünschte Stellung gebracht, so wurden die offenen Enden sorgfältigst mit Asbestpappe und *Al*-Blech abgedeckt.

War man in der Lage, den Ofen auch für Versuche von langer Dauer mit konstanter Stromstärke zu heizen, so waren die Bedingungen für eine gute Temperaturkonstanz ohne Anwendung eines Thermoregulators gegeben. Die beiden Ofenklemmen wurden zu diesem Zwecke über einen variablen Widerstand und ein Amperemeter mit einer Batterie aus fünf hintereinander geschalteten Akkumulatoren grosser Kapazität verbunden. Die Pole dieser Batterie waren gleichzeitig über einen entsprechenden variablen Widerstand und ein Amperemeter an die 110 Voltleitung angeschlossen. Die fünf Akkumulatoren konnten so als „Pufferbatterie" benutzt werden; führte man ihr einen Strom zu, der um geringe Bruchteile eines Ampere kleiner war, als der Strom, der durch die Heizspirale des Ofens floss, so erhielt sich die Spannung auf Zehntelvolt mehrere Tage lang konstant. Es konnte also jede beliebige Spannung bis zu 10 Volt an die Ofenklemmen gelegt und damit jede gewünschte Temperatur (bis 340°) erreicht und konstant gehalten werden. Die Versuche ergaben, dass diese Anordnung bei 320° eine Temperaturkonstanz auf $\pm$ 0·2° für die Dauer mehrerer Stunden erzielen liess.

Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Silberkonstantan. Die eine Lötstelle der beiden voneinander isolierten Drähte wurde in einem dünnwandigen Glasrohr in die anodische Quecksilbermasse bis dicht über die zu untersuchende Platte eingeführt. Die beiden andern Enden des Paares wurden an Kupferdrähte gelötet, und diese zweiten Lötstellen in Glasrohre gelegt und in ein Gefäss mit schmelzendem Eis gebracht. Die thermoelektromotorische Kraft wurde in bekannter Weise durch ein Siemens & Halskesches Pyrogalvanometer bestimmt.

### 2. Untersuchungen mit *Na*-Amalgamanoden.

Zu diesen und den folgenden Versuchen kamen in der Regel Platten aus derselben Sorte eines leichtschmelzenden, sog. „Thüringer" Glases zur Verwendung mit einem hauptsächlichen Gehalt an *Na* und *Ca* neben

wenig *K*. Die Dimensionen der Platten waren möglichst genau einander gleich: Dicke 1·0 mm (gleichmässig dick auf $\pm 0{\cdot}002$ mm), die beiden Elektrodenflächen waren Kreise von 10 mm Durchmesser und lagen einander genau gegenüber. Die beobachteten Werte der Stromstärke sind somit direkt vergleichbar. Die Reproduzierbarkeit der gefundenen Beziehungen liess kaum zu wünschen übrig.

Mit dem beschriebenen Apparat wurden einige Messungen am System *Na*-Amalgam (1%) | Natronglas | Quecksilber vorgenommen. Wie zu erwarten stand, ergab sich auch unter den von Warburgs Versuchen abweichenden Bedingungen eine nahezu konstante Stromstärke während der Elektrolyse des Glases bei konstanter Spannung und die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Weiter wurde auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des Natronglases bestimmt. Die Messungen wurden unter langsamer Temperatureinstellung mit einer konstanten Spannung vorgenommen, die auch bei der höchsten erreichten Temperatur nur Stromstärken hervorrief, für welche ein Einfluss von Stromwärme nicht angenommen werden konnte.

Die gefundenen Zahlen enthält nachstehende Tabelle.

Tabelle 1.

| Temp. | Stromstärke |
|---|---|
| 260° | 658 |
| 281 | 1059 |
| 290 | 1260 |
| 305 | 1762 |
| 321 | 2350 |

Der Temperaturkoeffizient, berechnet nach der Formel:

$$a = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\Lambda_{305}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$$

(wo $\Lambda$ die Leitfähigkeiten und $\vartheta$ die Temperaturen darstellen), ergibt sich somit für das Intervall von:

$$290\text{—}305^\circ \text{ zu } a = +0{\cdot}0190,$$
$$305\text{—}321^\circ \text{ zu } a = +0{\cdot}0209.$$

Über eine gesetzmässige Beziehung, die zwischen Leitfähigkeit und Temperatur besteht, wird später berichtet werden.

### 3. Untersuchungen mit reinen *Hg*-Anoden.

Eine Natronglasplatte von 1·0 mm Dicke wurde der Elektrolyse zwischen Quecksilberelektroden unterworfen und die zeitliche Abnahme

der Stromstärke, sowie die Ausbildung der schlechtleitenden Schicht verfolgt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

| Angelegte Spannung | Temp. | Zeit | Stromstärke in angen. Einheiten |
|---|---|---|---|
| 390 Volt | 319° | 0 Min. 10 Sek. | 18400 |
| „ „ | „ | 0 „ 30 „ | 5820 |
| „ „ | „ | 1 „ | 2450 |
| „ „ | „ | 2 „ | 1340 |
| „ „ | „ | 5 „ | 621 |
| „ „ | „ | 10 „ | 432 |
| „ „ | „ | 20 „ | 258 |
| „ „ | „ | 30 „ | 182 |
| „ „ | „ | 1 Std. 0 „ | 99 |
| „ „ | „ | 1 „ 30 „ | 83 |
| „ „ | „ | 2 „ 0 „ | 73 |
| „ „ | „ | 24 „ 0 „ | 49 |
| „ „ | „ | 25 „ 0 „ | 48 |

Der Tabelle entnimmt man, dass zu Beginn des Stromdurchganges die Stromstärke rapid sank, bald jedoch geringere Änderungen zeigte und schliesslich einen nahezu konstanten Wert erreichte, der mit der getroffenen Versuchsanordnung bequem zu messen war. Bildete sich, wie Warburg annahm, die schlechtleitende Schicht an der Anoden-

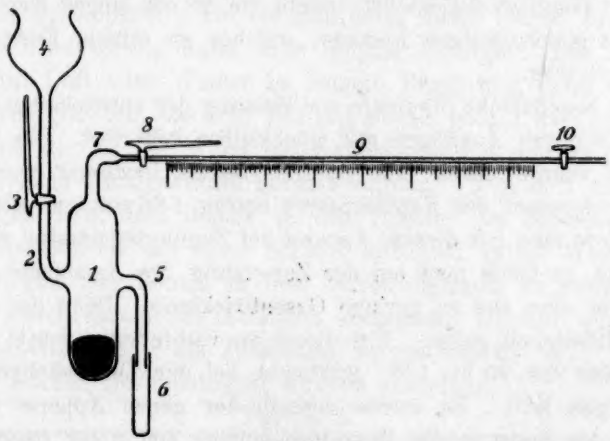



Fig. 3.

seite des elektrolysierten Glases aus, so blieb die übrige Masse des Glases durch die Elektrolyse ungeändert; an der Kathodenseite musste daher auch unter diesen Umständen äquivalent der durchgeflossenen Strommenge *Na* ausgeschieden werden. Um diesen Schluss zu bestätigen, waren *Na*-Mengen quantitativ zu bestimmen, die durch eine Stromstärke

von der Grössenordnung $1 . 10^{-5}$ Ampere zur Ausscheidung kommen. Zu diesem Zwecke wurde die im folgenden beschriebene Methode verwendet.

Das Prinzip derselben war, das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam mit Salzsäure zu zersetzen und den entwickelten $H_2$ zu messen. Als Zersetzungsapparat diente beistehend skizzierte Anordnung, die vor jedem Versuch völlig mit luftfreier Salzsäure gefüllt wurde (Fig. 3).

(1) war der eigentliche Zersetzungsraum, ein unten geschlossenes Glasrohr von etwa 10 ccm Volumen. Durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr (2) und den Hahn (3) konnte dieser Raum mit dem Trichter (4) verbunden werden, der zur Einführung des *Na*-Amalgams diente. Der zweite seitliche Ansatz (5) war an seinem Ende durch eine nicht zu kleine, dünnwandige Gummikappe abgeschlossen; denn es erschien selbstverständlich notwendig, einen Wandteil des Zersetzungsgefässes dehnbar zu machen, um in dem anfangs, wie schon gesagt, ganz mit luftfreier Salzsäure gefüllten und abgeschlossenen Raum eine Gasentwicklung nach Beschickung mit dem Amalgam überhaupt zu ermöglichen; auch durfte der Druck, unter dem das Gas schliesslich stand, nur gering sein.

Am obern Ende des Raumes (1) setzte sich ein seitlich angebogenes Glasrohr (7) an, das in ein Kapillarrohr überging; an dieses schloss sich Hahn (8) (kapillar durchbohrt), daran ein 28 cm langes Kapillarrohr 9 möglichst gleichmässigen Lumens, welches an seinem Ende noch den Hahn (10) trug.

Das Kapillarrohr (9) diente zur Messung der entwickelten $H_2$-Menge. Es wurde durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Die Länge der Gassäule konnte durch eine Spiegelglasskala bestimmt werden. Der Innendurchmesser des Kapillarrohres betrug 1·86 mm (im Mittel).

Würde man mit diesem Apparat bei Zimmertemperatur zu arbeiten versuchen, so fände man bei der Zersetzung des Amalgams überhaupt keine oder eine viel zu geringe Gasentwicklung. Denn der $H_2$ bliebe in der Flüssigkeit gelöst. Um dieses zu verhindern, wurde bei einer Temperatur von 90 bis 100° gearbeitet, bei der die Löslichkeit zu vernachlässigen ist[1]). Es wurde deshalb der ganze Apparat vor Überführung des Gases in die Messröhre längere Zeit unter starkem Schütteln in einen Thermostaten von gewünschter Temperatur gehalten. War man sicher, dass die Zersetzung des Amalgams beendet war, und das gesamte entwickelte Gas im Rohre (7) und im obersten Teil von (1) sass, so füllte man den Trichter (4) mit heisser, ausgekochter Säure, öffnete die Glashähne und führte derart durch hydrostatischen Druck

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen. 3. Aufl. S. 600.

das Gas aus dem Zersetzungsraum in den Messraum über; während dieser Überführung musste der ganze Apparat auf der hohen Temperatur erhalten werden. Befand sich alles Gas im Raume (9), so wurde Hahn (8) geschlossen, und der Apparat aus dem Thermostaten gebracht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur und Einstellen auf Atmosphärendruck las man die Menge der entwickelten Gassäule ab, reduzierte auf Normalbedingungen und fand so die Menge des gebildeten $H_2$.

Unter solchen Messbedingungen stand das Gasvolumen nur mit der minimalen Flüssigkeitsmenge, die sich gleichzeitig im Kapillarrohr befand, in Verbindung. Die dadurch verursachte Fehlerquelle zahlenmässig in Betracht zu ziehen, schien im Hinblick auf andere mögliche Versuchsfehler unnötig.

Eine Natronglasplatte von 1 mm Dicke, in der durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt war, wurde mit frischen Quecksilberelektroden von neuem der Elektrolyse unter Versuchsbedingungen wie in Tabelle 2 unterworfen. Durch Aufnahme der Stromstärke-Zeitkurve konnte die durchgesandte Strommenge bestimmt und somit die ausgeschiedene *Na*-Menge berechnet werden.

Nach passender Zeit unterbrach man die Elektrolyse, liess den Apparat erkalten und führte das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam in den Zersetzungsapparat. Es braucht wohl nicht betont zu werden, dass diese Überführung unter aller Sorgfalt erfolgte. Das Amalgam kam nie mit Luft oder Wasser in längere Berührung, denn es wurde in ein Bechergläschen, das zum Teil mit Benzin gefüllt war, abgelassen, wohin auch die an der Wand des Kathodenraumes und an der Glasplatte haftenden Amalgamreste gespült wurden. Von dort füllte man das Amalgam samt dem Benzin in den Trichter des Zersetzungsapparates, überdeckte es mit einer Schicht luftfreien kalten Wassers, um ein Eindringen von Benzin in den Zersetzungsraum zu verhindern[1]), und liess gleich darauf das Amalgam einfliessen. Hierauf wurde dann in beschriebener Weise die Zersetzung vorgenommen.

Zwei solcher Bestimmungen wurden ausgeführt.

Tabelle 3.

| | Durch die Strommenge abgeschiedene *Na*-Menge berechnet | Dieser *Na*-Menge entspricht ein $H_2$-Volumen unter Normalbedingungen berechn. zu | $H_2$-Volumen gefunden |
|---|---|---|---|
| 1. | 0·504 mg | 245 cmm | 231 cmm |
| 2. | 0·848 „ | 412 „ | 380 „ |

[1]) Die Einwirkung von kaltem Wasser auf verdünntes *Na*-Amalgam erfolgt äusserst langsam.

Man entnimmt der Tabelle, dass die gefundenen $H_2$-Volumina um 5, bzw. 8% zu klein sind. Berücksichtigt man jedoch die geringen *Na*-Mengen, die durch diese Methode noch bestimmbar sind, so scheint der relativ grosse Fehler verständlich.

Aus dem Resultat darf wohl der Schluss gezogen werden, dass an Glasplatten, in deren anodischem Teil eine schlechtleitende Schicht erzeugt ist, *Na* entsprechend der Strommenge kathodisch ausgeschieden wird.

### 4. Näheres Studium der schlechtleitenden Schicht.

Wie früher mitgeteilt, hatte Warburg für die Dicke der *Na*-armen Schicht zunächst die Grössenordnung von $1 \cdot 10^{-4}$ mm angenommen. Berücksichtigt man jedoch die *Na*-Mengen, welche durch langdauernde Elektrolyse einer Glasplatte entzogen werden können, so findet man, dass die Dicke der Schicht unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen einige Hunderstel mm betragen muss, selbst unter der ungünstigsten Annahme, es könne das gesamte in der Platte vorhandene *Na* derselben durch den Strom entführt werden.

Solche Dimensionen von Schichten lassen sich aber durch einfache mechanische Bestimmung experimentell fassen.

a. Versuche durch Abschleifen. Schliff man von einer Glasplatte, in der man durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt hatte, auf der Anodenseite mehr und mehr ab, so erhielt man schliesslich eine Platte, deren Leitfähigkeit der der ursprünglichen unter Berücksichtigung der geringern Dicke völlig gleich war. Ein Abschleifen von der Kathodenseite her in gleichem Mass war praktisch ohne Wirkung.

Nachstehender Versuch legt die Verhältnisse zahlenmässig klar; er wurde an einer Platte angestellt, in welche man eine schlechtleitende Schicht unter den Bedingungen wie in Tabelle 2 angegeben, erzeugt hatte. Nach jedem Abschleifen wurde die Platte in den Elektrolysierapparat wieder eingesetzt und die Stromstärke unter vergleichbaren Bedingungen bestimmt.

Tabelle 4.

| Temperatur | Spannung | Abgeschliffene Schichtdicke | Stromstärke |
|---|---|---|---|
| 320° | 388 V | — | 48 |
| „ | „ | 0·005 mm | 62 |
| „ | „ | 0·012 „ | 96 |
| „ | „ | 0·025 „ | 290 |
| „ | „ | 0·045 „ | 90000 |

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die schlechtleitende Schicht in der untersuchten Platte eine Dicke von 0·030 bis 0·045 mm hatte, denn nach Abschleifen einer Schicht von 0·045 mm Dicke auf der Anodenseite verhielt sich die Platte so wie eine noch nicht elektrolysierte.

b. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Schicht wird noch in Abschnitt 8 gegeben werden. Bei höhern Temperaturen gehen nämlich mit der Masse der natriumarmen Schicht Veränderungen vor sich, wie sie bei unverändertem Glas nicht zu beobachten sind.

Erwähnt sei noch, dass Mylius[1]) eine Methode zur Erkennung verschiedenen Alkaligehaltes in Glas durch Färbung mit Jodeosin auch auf elektrolysiertes Glas anwandte und fand, dass die Anodenseite eine geringere Farbintensität aufwies als nicht elektrolysiertes Glas derselben Sorte, was er durch den geringern *Na*-Gehalt der Anodenschicht erklärte.

### 5. Untersuchungen an Glasplatten von 0·1 mm Dicke.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die Dicke der schlechtleitenden Schicht, welche durch Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen im Glas entstand, mehrere Hundertstel mm betrug. Es musste daher möglich sein, eine Glasplatte durch energische Elektrolyse gänzlich in die Masse der schlechtleitenden Schicht überzuführen und zu einem neuen homogenen Stoff zu kommen.

Glasplatten von 0·1 mm Dicke konnten in relativ kurzer Zeit durch Elektrolyse unter Anwendung hoher Temperaturen und Spannungen in gewünschter Weise umgewandelt werden.

Zur Untersuchung gelangten Objektdeckglasplättchen, die aus einem grossen Vorrat sorgfältig ausgewählt wurden. Es liessen sich Platten finden, die bei einer Dicke von rund 0·1 mm auf $\pm$ 0·002 mm gleichmässige Dicke zeigten und daher ein quecksilberdichtes Einsetzen in den Untersuchungsapparat erlaubten.

Die Dimensionen der Platte, an welcher die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt wurden, betrugen: Dicke = 0·121 mm; Elektrodenflächen: Kreise von 10 mm Durchmesser; Gewicht des elektrolysierten Teiles der Platte = 21·6 mg (angenähert). In dieser Glasmasse befanden sich 2·0 mg *Na*, da eine quantitative Analyse den *Na*-Gehalt des untersuchten Glases zu 9·4% ergeben hatte.

Zum Verständnis der Tabelle 5 ist vorauszuschicken, dass an einer so dünnen Platte die Elektrolyse unter gemässigten Bedingungen — niederer Spannung und Temperatur — begonnen werden

[1]) Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 310 (1889).

muss, um ein Springen derselben unter der Wirkung des durchfliessenden Stromes zu verhindern. Nach bestimmten Zeiten wurde der Strom unterbrochen und das kathodische Quecksilber auf ausgeschiedenes *Na* untersucht.

Tabelle 5.

| | Spannung | Temp. | Zeit | Stromstärke | Stromm. in Milliamp. St. | cmm $H_2$ Normalbedg. ber. | gef. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 225 V | 234° | 0 Min., 10 Sek. | 6530 | | | |
| | „ | „ | 0 „ 30 „ | 1630 | | | |
| | „ | „ | 1 „ | 820 | | | |
| | „ | „ | 2 „ | 449 | | | |
| | „ | „ | 5 „ | 274 | | | |
| | 385 V | „ | 5 „ 30 „ | 1640 | | | |
| | „ | „ | 6 „ | 1020 | | | |
| | „ | „ | 10 „ | 343 | | | |
| I | „ | „ | 20 „ | 204 | | | |
| | „ | 279° | 20 „ 15 „ | 1700 | | | |
| | „ | „ | 21 „ | 938 | | | |
| | „ | „ | 28 „ | 490 | | | |
| | „ | „ | 2 Stund., 25 „ | 174 | | | |
| | „ | 314° | 25 „ 15 „ | 1650 | | | |
| | „ | „ | 26 „ | 723 | | | |
| | „ | „ | 3 „ 5 „ | 400 | | | |
| | „ | „ | 30 „ | 367 | | | |
| | „ | „ | 4 „ 50 „ | 290 | 0·435 | 182 | 176 |
| | „ | „ | 21 „ | 124 | | | |
| | „ | „ | 22 „ 10 „ | 120 | | | |
| | „ | 338° | 11 „ | 245 | | | |
| II | „ | „ | 15 „ | 224 | | | |
| | „ | „ | 28 „ 15 „ | 162 | | | |
| | „ | „ | 44 „ | 94 | | | |
| | „ | „ | 46 „ | 93 | 1·670 | 703 | 598 |
| | 552 V | 340° | 46 „ 10 „ | 188 | | | |
| III | „ | „ | 56 „ | 186 | | | |
| | „ | „ | 66 „ | 187 | 0·881 | 371 | 2 |
| | | | | | Summe | 1256 | 776 |

Aus der Tabelle ergeben sich folgende Resultate:

1. Nachdem eine bestimmte Strommenge die Platte durchflossen hatte, hörte das Sinken der Werte der Stromstärke auf, und letztere zeigte einen konstanten Endwert. Im mitgeteilten Fall war derselbe nach rund 40stündiger Elektrolyse erreicht. Dies deutete darauf hin, dass nunmehr in der Platte keine Veränderung weiter vor sich ging; die Platte war nach dieser Zeit ganz von der schlechtleitenden Schicht durchsetzt.

2. Zur Untersuchung der kathodisch ausgeschiedenen *Na*-Menge wurde nach einer Elektrolysendauer von 4 Stunden 50 Minuten, 46 und 66 Stunden der Strom unterbrochen, das kathodische Quecksilber

(also eventuell gebildetes Amalgam) in den Zersetzungsapparat gebracht, der in Abschnitt 3 eingehend beschrieben ist, und die entwickelte $H_2$-Menge bestimmt. Darauf wurde die Elektrolyse mit frischen Quecksilberbelegungen wieder fortgesetzt. Für die entsprechenden Zeiten wurde die durchgesandte Strommenge mittels graphischer Auswertung der Stromstärke-Zeitkurve ermittelt und daraus die $H_2$-Menge berechnet, welche hätte gefunden werden müssen, wenn *Na* äquivalent der Strommenge kathodisch ausgeschieden worden wäre.

Verglich man für die drei nacheinander ausgeführten Elektrolysen die berechneten $H_2$-Volumina mit den gefundenen, so zeigte sich:

In I war die gefundene $H_2$-Menge (innerhalb der Fehlergrenzen) gleich der berechneten. *Na* war somit äquivalent der Strommenge an der Kathode abgeschieden worden.

II ergab eine geringere gefundene $H_2$-Menge als berechnet. Gegen Ende dieser Elektrolyse hatte sich ein konstanter Wert der Stromstärke eingestellt.

Die Elektrolyse III verlief durchweg bei konstanter Stromstärke. Hierbei kam *Na* praktisch überhaupt nicht zur Abscheidung. Denn gefunden wurden 2 cmm $H_2$, eine Grösse, die völlig innerhalb der Versuchsfehler liegt. Hätte sich *Na* äquivalent der Strommenge ausgeschieden, so wäre ein $H_2$-Volumen von 371 cmm zu finden gewesen. Gleichzeitig ergab dieser Befund, dass auch andere Kationen wie $K^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ praktisch nicht ausgeschieden wurden.

Durch die Masse der schlechtleitenden Schicht fand somit der Stromdurchgang ohne merkbare Stoffabscheidung statt.

3. Berechnet man die gesamte ausgeschiedene *Na*-Menge aus der Summe der entwickelten $H_2$-Volumina, so findet man (entsprechend 776 cmm $H_2$) 1·61 mg *Na*. Hält man dieser Grösse die im Glase vor der Elektrolyse enthaltene *Na*-Menge von 2·0 mg gegenüber, so erscheint nur ein Teil des im Glas vorhandenen *Na* wanderungsfähig. Derselbe ergab sich für das untersuchte Glas zu rund vier Fünftel der Gesamtmenge.

Hiermit steht wohl ein Befund Tegetmeiers (loc. cit.) in Zusammenhang; verwandelte er Natronglas durch Einführen von *Li* in *Li*-Glas, so zeigte dieses Glas, quantitativ untersucht, noch zwei Fünftel des ursprünglichen *Na*-Gehaltes. Nur drei Fünftel des *Na* konnten somit durch *Li* ersetzt werden.

4. Als schliessliches Ergebnis der Tabelle 5 sei noch hervorgehoben, dass im Verlaufe der Elektrolysen durch die Strommenge mehr *Na* hätte ausgeschieden werden müssen, als im Glas überhaupt

vorhanden war, Strommenge und abgeschiedene *Na*-Menge also nicht in Beziehung stehen können. Die Strommenge (2·986 Milliamp.-Stund.) hätte bei quantitativer *Na*-Abscheidung 2·61 mg *Na* ausscheiden müssen, während im elektrolysierten Glas überhaupt nur 2·0 mg *Na* enthalten waren.

Diese nun gänzlich in eine schlechtleitende Masse umgewandelte Platte wurde noch zu nachfolgenden Versuchen benutzt.

1. Zwischen frischen Quecksilberbelegungen wurde bei 380 Volt und 320° mehrere Stunden lang Strom hindurchgeleitet und dann auf das Vorhandensein von Polarisation geprüft. Es liess sich keine konstatieren. Doch waren Messungen von Stromstärken kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ Ampere mit den getroffenen Anordnungen nicht ausführbar.

2. Zur Prüfung auf Unipolarität wurde die Stromrichtung umgekehrt: in beiden Richtungen war der Wert der Stromstärke derselbe.

3. Auch Erscheinungen von „Aufladung", wie sie aus der Gasleitfähigkeit bekannt sind, waren nicht zu beobachten. Denn die Stromstärke hielt sich auf dem Werte konstant, den sie 10 Sekunden nach Anlegen der Spannung erreicht hatte. Hierzu muss bemerkt werden, dass die Einstellungsdauer des verwendeten Galvanometers 10 Sekunden betrug.

4. Ein Einfluss von Stromwärme, der sich im gleichen Sinne wie eine etwaige Aufladung hätte äussern müssen, konnte nicht gefunden werden, in Übereinstimmung mit einer Berechnung der maximal durch den Strom in der Platte erzeugten Wärmemenge.

5. Schon Warburg (loc. cit.) hatte, wie mitgeteilt, erwähnt, dass in Glasplatten mit schlechtleitender Schicht Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftreten. Es wurde daher auch in der dünnen, ganz umgewandelten Platte die zwischen Spannung und Stromstärke bestehende Beziehung experimentell aufgesucht. Zu diesem Zwecke wurden an die Platte bei konstanter Temperatur verschiedene Potentialdifferenzen angelegt, und die zugehörigen Stromstärken bestimmt. Das Ohmsche Gesetz zeigte sich nicht mehr gültig.

An seiner Stelle ergab sich eine andere Beziehung: Die Stromstärke änderte sich proportional dem Quadrat der Spannung.

Für diesen gesetzmässigen Zusammenhang wurde der Ausdruck „Parabelbeziehung" gewählt[1]).

[1]) Bekanntlich ist die Spannung-Stromstärkekurve bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes eine Gerade; bei Gültigkeit obiger Beziehung ist sie jedoch eine Parabel; daher die eingeführte Bezeichnung.

Es ergibt sich daher die Gleichung $J = K.E^2$, worin $J$ die Stromstärke, $E$ die Spannung, und $K$ eine Konstante ist. Der Ausdruck $\frac{E^2}{J} = \frac{E}{\sqrt{J}} =$ konst. lässt die Genauigkeit der Gültigkeit der Parabelbeziehung aus nachstehender Tabelle erkennen. (Höhere Spannung als 555 Volt stand uns zurzeit leider nicht zur Verfügung.)

Tabelle 6.

| Temperatur | $E$ = Volt | $J$ = Stromstärke | $\frac{E}{\sqrt{J}}$ = konst. |
|---|---|---|---|
| 326° | 51 | 0·83 | 56·0 |
| | 76 | 1·82 | 56·2 |
| | 101 | 3·42 | 54·6 |
| | 109 | 3·84 | 55·6 |
| | 152 | 7·42 | 55·4 |
| | 202 | 12·70 | 56·8 |
| | 222 | 15·65 | 56·1 |
| | 251 | 20·14 | 55·8 |
| | 303 | 28·80 | 56·5 |
| | 354 | 40·05 | 56·0 |
| | 388 | 47·85 | 55·8 |
| | 405 | 51·9 | 55·7 |
| | 456 | 66·1 | 56·1 |
| | 512 | 83·0 | 56·2 |
| | 555 | 95·2 | 56·9 |

Die optische Untersuchung der in den schlechtleitenden Zustand übergeführten Platte soll nachgeholt werden.

### 6. Physikalische Untersuchungen an Platten, die nur zum Teil in den schlechtleitenden Zustand übergeführt waren.

Während an unverändertem Glas das Ohmsche Gesetz erfüllt ist, gilt, wie sich eben gezeigt hat, für die Masse der schlechtleitenden Schicht die Parabelbeziehung. Erzeugt man daher in einer Glasplatte durch Elektrolyse zwischen Quecksilberelektroden eine schlechtleitende Schicht, so werden mit wachsender Dicke derselben zunehmende Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftreten; die Gestalt der Spannungs-Stromstärkekurve wird sich immer mehr der einer Parabel nähern und schliesslich, wenn der absolute Widerstand der schlechtleitenden Schicht gross ist gegen den des unveränderten Glases, wird die Parabelbeziehung praktisch erfüllt sein.

Diese Verhältnisse lassen sich an folgendem Versuch klar übersehen: Eine Natronglasplatte von 1·0 mm Dicke wurde unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen. Diese wurde nach bestimmten, frei gewählten Zeiten unterbrochen, und die Spannungs-Stromstärkekurve aufgenommen. Hierzu wurden verschiedene bekannte Potentialdifferenzen an die Platte gelegt und die Stärke des durchfliessen-

den Stromes bestimmt unter der Vorsichtsmassregel, die Spannungen nicht länger anliegen zu lassen, als zur Bestimmung der Stromstärke nötig war, um nicht durch den Messungsstrom die Dicke der Schicht merklich zu vergrössern. Nach Beendigung jeder Messungsreihe wurde die Elektrolyse wieder fortgesetzt. Die Resultate enthält folgende Tabelle und Fig. 4.

Tabelle 7.

| Temperatur | Volt | Stromunterbrechung nach Elektrolysendauer von: 20 Min. | 35 Min. | 1 Std. | 2 St. 30 M. | 5 Std. | 25 Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Stromstärke in angen. Einheiten | | | | | |
| 319° | 51 | — | — | — | — | — | 0·7 |
| „ | 110 | 40 | 20 | 10 | 7 | 5 | 3·8 |
| „ | 222 | 113 | 70 | 36 | 24 | 18 | 16 |
| „ | 388 | 262 | 168 | 98 | 71 | 59 | 48 |
| „ | 502 | 460 | 272 | 166 | 118 | 102 | 82 |
| „ | 555 | — | — | — | — | — | 96 |

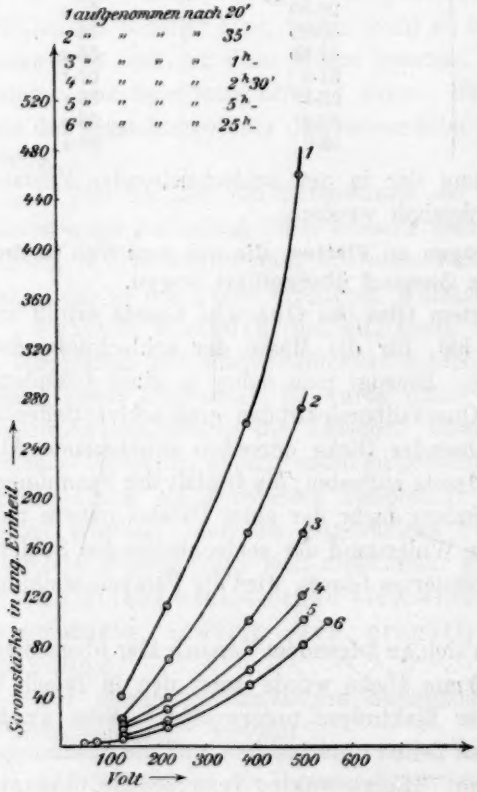



Fig. 4.

Aus der Figur geht hervor, dass die Gestalt der Stromstärke-Spannungskurve nach 20 Minuten langer Elektrolyse viel weniger von einer Geraden abweicht, als nach 25 Stunden. Unter den geschilderten Umständen war eine vollkommen genaue Gültigkeit der Parabelbeziehung nicht auffindbar, da der Widerstand der unveränderten Glasmasse nicht ganz zu vernachlässigen war, und auch die E. K. der Zelle: Quecksilber—Platte—kathodisch gebildetes Amalgam der angelegten Spannung entgegenwirkte. Diese Fehlerquellen bestanden bei den Messungen in Tabelle 6 nicht, denn unveränderte Glasmasse war nicht mehr vorhanden, und die Bildung von *Na*-Amalgam an der Kathode fand ebenfalls nicht statt.

Bei der Ausführung obiger Messungen kann eine allfällige Diffusion zwischen der unveränderten Glasmasse und der schlechtleitenden Schicht nicht von Einfluss sein. Fuhr man nämlich nach einer Unterbrechung der Elektrolyse (bis zu 15 Minuten) mit dieser fort, so fand man als Anfangswert jene Stromstärke wieder, bei welcher man die Elektrolyse abgebrochen hatte.

Schliesslich seien noch Versuche wiedergegeben, die an Glasplatten derselben Sorte und Dimension bei derselben Temperatur durchgeführt wurden, wobei man zur Ausführung der Elektrolysen verschiedene konstante Spannungen verwendete. Auch hier kann das Auftreten der Parabelbeziehung erkannt werden, wenngleich die Verhältnisse einigermassen verdeckt erscheinen. Die Versuchsergebnisse enthält folgende Tabelle.

Tabelle 8.

| Dimensionen der Glasplatten | Temperatur | Zeit | Stromstärke in angen. Einheiten unter Einwirkung einer Potentialdifferenz von 390 Volt | 222 Volt | 111 Volt |
|---|---|---|---|---|---|
| $d = 1{\cdot}0$ mm | 319° | 0 Min. 10 Sek. | 18400 | 10300 | 5000 |
| $q = 79$ qmm | | 30 „ | 5820 | 2900 | 1600 |
| | | 1 „ | 2450 | 1130 | 600 |
| | | 2 „ | 1340 | 810 | 505 |
| | | 3 „ | 970 | 635 | 442 (?) |
| | | 5 „ | 621 | 496 | 331 |
| | | 10 „ | 432 | 333 | 219 |
| | | 20 „ | 258 | 198 | 122 |
| | | 30 „ | 182 | 150 | 81 |
| | | 1 St. | 99 | 83 | 52 |
| | | 1 „ 30 „ | 83 | 71 | 42 |
| | | 2 „ | 73 | 54 | 36 |
| | | 24 „ | 49 | 43 | 29 |
| | | 25 „ | 48 | 43 | 29 |

Wie zu erwarten war, standen die Anfangswerte der Stromstärken sehr nahe im Verhältnis der angelegten Spannungen; es galt also noch recht nahe das Ohmsche Gesetz.

Zur Auffindung der Parabelbeziehung können hier aber nicht die Werte der Stromstärke nach gleicher Elektrolysendauer dienen, denn man würde nicht vergleichbare Verhältnissse betrachten, da die durchgeflossenen Strommengen, also die entzogenen *Na*-Mengen und somit die Dicke der schlechtleitenden Schichten in den drei Fällen nach gleichen Zeiten sehr verschiedene Werte aufweisen.

Betrachtet man jedoch Werte der Stromstärken, die zu Momenten bestehen, in welchen durch die drei Platten gerade gleiche Strommengen geflossen sind, so sind die Verhältnisse wieder vergleichbar. Diese

Momente wurden mit Hilfe der Stromstärke-Zeitkurven durch graphische Integration für die einzelnen Elektrolysen bestimmt.

Tabelle 9.

| Bei einer Elektrolysenspannung von | Nach Zeiten von | Wobei die momentanen Stromwerte betrugen |
|---|---|---|
| 390 Volt | 10 Minuten | 430 |
| 222 „ | 29 „ | 160 |
| 111 „ | 88 „ | 43 |

Wie die Tabelle zeigt, standen die Werte der anliegenden Spannung im Verhältnis 1 : 2 : 3·5; bei genauer Gültigkeit der Parabelbeziehung wäre ein Verhältnis der Stromstärken zu erwarten gewesen von $1^2 : 2^2 : 3{\cdot}5^2 = 1 : 4 : 12{\cdot}3$; die gefundenen Werte zeigen das Verhältnis 1 : 3·7 : 10·0. Die Abweichungen sind nicht grösser, als man erwarten musste, da der Widerstand der unveränderten Glasmasse eben noch nicht zu vernachlässigen war, auch konnte im vorliegenden Fall eine Berechnung der durchgeschickten Strommenge infolge der bedeutenden und schnellen Änderung der Werte der Stromstärke nur angenähert ausgeführt werden.

Den hier mitgeteilten Versuchen kann noch entnommen werden, dass unter sonst gleichen Bedingungen das Verhältnis der Endstromstärke zur Anfangsstromstärke nicht konstant bleibt, sondern mit Steigerung der angelegten Spannung wächst. Denn bei Erhöhung der Spannung nimmt der Wert der Endstromstärke mit dem Quadrat der Spannung, der Wert der Anfangsstromstärke jedoch nur proportional derselben zu.

Der Wert dieses Verhältnisses hängt jedoch auch noch von der Versuchstemperatur ab.

Um nähern Einblick hierin zu erhalten, war es notwendig, das Anwachsen der Stromstärke mit Erhöhung der Temperatur bei konstanter Spannung an unverändertem Glas mit jenem der *Na*-armen Schicht zu vergleichen.

Wie aus den nachfolgenden Bestimmungen ersehen werden kann, ist letzterer Anstieg grösser als ersterer. Das Verhältnis von Endstromstärke zu Anfangsstromstärke wird also durch Temperaturerhöhung in demselben Sinne wie durch Verwendung von höherer Spannung verändert.

Die Messung der Zunahme des Endstromes bei Temperaturerhöhung wurde an einer Platte ausgeführt, in der man durch langdauernde Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt hatte, so dass ein Einfluss der noch unveränderten Glasmasse praktisch nicht mehr in Betracht kam.

Tabelle 10.

| Spannung 390 Volt | | | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Stromstärke | Temperatur | Stromstärke |
| 268·5° | 6·5 | 320° | 86·0 |
| 290·0 | 22·0 | 325 | 103·5 |
| 295·0 | 30·0 | 311 | 62·5 |
| 307·0 | 48·0 | 305 | 50·1 |
| 312·0 | 63·5 | 301 | 40·6 |

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ergab sich nach der Formel $\gamma = \frac{J_2 - J_1}{J_{305}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$ für das Intervall von:

$$290 - 305^0 \text{ zu } \gamma = + 0{\cdot}0374;$$
$$305 - 320^0 \text{ zu } \gamma = + 0{\cdot}0478.$$

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ist sowohl für unverändertes Natronglas wie für die Masse der schlechtleitenden Schicht durch eine Exponentialfunktion darstellbar. —

Von verschiedenen Seiten sind in den letzten Jahren Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur theoretisch zu fassen.

So hat Horton[1]) die von Wehnelt gefundene Funktion der Elektronenabgabe von Oxyden im Vakuum mit der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit dieser Oxyde angewendet.

Unter Zugrundelegung der van 't Hoffschen Gleichung führte Königsberger[2]) speziell die Vorstellung einer Abspaltung von Elektronen ein.

Die Darlegungen von Rasch und Hinrichsen[3]) ergeben für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur die Formel: $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ (worin $W$ der Widerstand, $T$ die absolute Temperatur, $\nu$ und $C$ Konstanten sind); $\log W$ und $\frac{1}{T}$ als Koordinaten sollen daher eine Gerade ergeben.

Diese Autoren ziehen zur Bestätigung ihrer Ansicht auch die Messungen von Beetz (loc. cit.) heran, die ihnen die verlangte Gerade ergaben. Immerhin sind die Beetzschen Resultate nicht eindeutig, da es nicht feststeht, ob Beetz den Temperaturkoeffizienten von unverändertem Glas oder die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur

[1]) Phil. Mag. **11**, 505 (1906).
[2]) Jahrb. d. Radio. u. Elektr. **4**, 158 ff. (1907).
[3]) Z. f. Elektroch. **14**, 41 (1908).

Momente wurden mit Hilfe der Stromstärke-Zeitkurven durch graphische Integration für die einzelnen Elektrolysen bestimmt.

Tabelle 9.

| Bei einer Elektrolysenspannung von | Nach Zeiten von | Wobei die momentanen Stromwerte betrugen |
|---|---|---|
| 390 Volt | 10 Minuten | 430 |
| 222 „ | 29 „ | 160 |
| 111 „ | 88 „ | 43 |

Wie die Tabelle zeigt, standen die Werte der anliegenden Spannung im Verhältnis 1 : 2 : 3·5; bei genauer Gültigkeit der Parabelbeziehung wäre ein Verhältnis der Stromstärken zu erwarten gewesen von $1^2 : 2^2 : 3{\cdot}5^2 = 1 : 4 : 12{\cdot}3$; die gefundenen Werte zeigen das Verhältnis 1 : 3·7 : 10·0. Die Abweichungen sind nicht grösser, als man erwarten musste, da der Widerstand der unveränderten Glasmasse eben noch nicht zu vernachlässigen war, auch konnte im vorliegenden Fall eine Berechnung der durchgeschickten Strommenge infolge der bedeutenden und schnellen Änderung der Werte der Stromstärke nur angenähert ausgeführt werden.

Den hier mitgeteilten Versuchen kann noch entnommen werden, dass unter sonst gleichen Bedingungen das Verhältnis der Endstromstärke zur Anfangsstromstärke nicht konstant bleibt, sondern mit Steigerung der angelegten Spannung wächst. Denn bei Erhöhung der Spannung nimmt der Wert der Endstromstärke mit dem Quadrat der Spannung, der Wert der Anfangsstromstärke jedoch nur proportional derselben zu.

Der Wert dieses Verhältnisses hängt jedoch auch noch von der Versuchstemperatur ab.

Um nähern Einblick hierin zu erhalten, war es notwendig, das Anwachsen der Stromstärke mit Erhöhung der Temperatur bei konstanter Spannung an unverändertem Glas mit jenem der *Na*-armen Schicht zu vergleichen.

Wie aus den nachfolgenden Bestimmungen ersehen werden kann, ist letzterer Anstieg grösser als ersterer. Das Verhältnis von Endstromstärke zu Anfangsstromstärke wird also durch Temperaturerhöhung in demselben Sinne wie durch Verwendung von höherer Spannung verändert.

Die Messung der Zunahme des Endstromes bei Temperaturerhöhung wurde an einer Platte ausgeführt, in der man durch langdauernde Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt hatte, so dass ein Einfluss der noch unveränderten Glasmasse praktisch nicht mehr in Betracht kam.

Tabelle 10.

| Spannung 390 Volt | | | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Stromstärke | Temperatur | Stromstärke |
| 268·5° | 6·5 | 320° | 86·0 |
| 290·0 | 22·0 | 325 | 103·5 |
| 295·0 | 30·0 | 311 | 62·5 |
| 307·0 | 48·0 | 305 | 50·1 |
| 312·0 | 63·5 | 301 | 40·6 |

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ergab sich nach der Formel $\gamma = \frac{J_2 - J_1}{J_{305}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$ für das Intervall von:

$$290 - 305^0 \text{ zu } \gamma = +0{\cdot}0374;$$
$$305 - 320^0 \text{ zu } \gamma = +0{\cdot}0478.$$

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ist sowohl für unverändertes Natronglas wie für die Masse der schlechtleitenden Schicht durch eine Exponentialfunktion darstellbar. —

Von verschiedenen Seiten sind in den letzten Jahren Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur theoretisch zu fassen.

So hat Horton[1]) die von Wehnelt gefundene Funktion der Elektronenabgabe von Oxyden im Vakuum mit der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit dieser Oxyde angewendet.

Unter Zugrundelegung der van 't Hoffschen Gleichung führte Königsberger[2]) speziell die Vorstellung einer Abspaltung von Elektronen ein.

Die Darlegungen von Rasch und Hinrichsen[3]) ergeben für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur die Formel: $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ (worin $W$ der Widerstand, $T$ die absolute Temperatur, $\nu$ und $C$ Konstanten sind); $\log W$ und $\frac{1}{T}$ als Koordinaten sollen daher eine Gerade ergeben.

Diese Autoren ziehen zur Bestätigung ihrer Ansicht auch die Messungen von Beetz (loc. cit.) heran, die ihnen die verlangte Gerade ergaben. Immerhin sind die Beetzschen Resultate nicht eindeutig, da es nicht feststeht, ob Beetz den Temperaturkoeffizienten von unverändertem Glas oder die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur

[1]) Phil. Mag. **11**, 505 (1906).
[2]) Jahrb. d. Radio. u. Elektr. **4**, 158 ff. (1907).
[3]) Z. f. Elektroch. **14**, 41 (1908).

an der schlechtleitenden Schicht bezüglich einen Zwischenwert gemessen hat.

Verwendet man die S. 478 angegebenen Werte der Zunahme der Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur für unverändertes Natronglas zur Berechnung nach der Formel: $\log W = \frac{v}{T} + C$, so erhält man ebenfalls eine gerade Linie.

### 7. Regenerierungsversuche.

Bisher wurde nur von der Ausbildung einer schlechtleitenden Schicht im Glas bei der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden gesprochen. Es ergibt sich nun weiter die Frage, ob die Veränderungen, welche beim Entstehen dieser Schicht vor sich gehen, wieder rückgängig gemacht werden können, ob also eine Regenerierung der Masse der Schicht zu ursprünglichem Glas möglich ist, und wir es hier mit einem umkehrbaren Prozess zu tun haben.

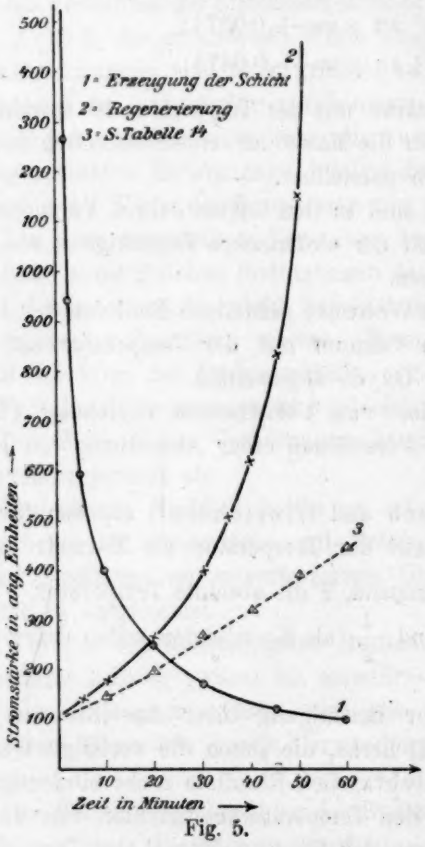


Fig. 5.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Im System $Hg$—Natronglas—$Hg$ wurde durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt, nach bestimmter Zeit der Strom uuterbrochen, an die Stelle der bisher kathodischen Quecksilbermasse einprozentiges $Na$-Amalgam gebracht und unter vergleichbaren Bedingungen der Strom hierauf in entgegengesetzter Richtung durchgeleitet; es gelangte somit das System $Na$-Amalgam—Natronglas—schlechtleitende Schicht—Quecksilber zur Elektrolyse.

Das gewonnene Resultat enthält folgende Tabelle und Fig. 5 [Kurve (1) und (2)].

Tabelle 11.

| Temp. | Pot.-Diff. | Zeit | Stromstärke in ang. Einheiten bei Erzeugung der Schicht | Stromstärke in ang. Einheiten bei Rückbildung der Schicht |
|---|---|---|---|---|
| 318° | 390 Volt | 0 Min. 10 Sek. | 17200 | 102 |
| „ | „ „ | 0 „ 30 „ | 5730 | — |
| „ | „ „ | 1 „ | 2830 | 109 |
| „ | „ „ | 2 „ | 1270 | — |
| „ | „ „ | 3 „ | 945 | — |
| „ | „ „ | 5 „ | 590 | 140 |
| „ | „ „ | 10 „ | 405 | 180 |
| „ | „ „ | 20 „ | 250 | 263 |
| „ | „ „ | 30 „ | 170 | 402 |
| „ | „ „ | 35 „ | 155 | 511 |
| „ | „ „ | 40 „ | — | 620 |
| „ | „ „ | 45 „ | 120 | 830 |
| „ | „ „ | 50 „ | — | 1140 |
| „ | „ „ | 55 „ | — | 2260 |
| „ | „ „ | 56 „ | — | 6820 |
| „ | „ „ | 60 „ | 95 | 90000 [1]) |

Eine Regenerierung erschien also möglich, denn nach erfolgter Einführung von *Na* in die Schicht zeigte die Platte wieder denselben Wert der Stromstärke, den sie vor Ausbildung der *Na*-armen Schicht aufgewiesen hatte.

Brachte man eine solche Platte auf die Temperatur des Erweichens des Glases, so zeigten sich keine merkbaren Veränderungen. Sie verhielt sich genau so wie ein Glas, das niemals der Elektrolyse unterzogen worden war, und man musste schliessen, dass die Rückbildung der Masse der schlechtleitenden Schicht zu ursprünglichem Glas wirklich durchgeführt war.

Die Tabelle 11 enthält noch folgendes Ergebnis:

Die Regenerierung der Schicht geht schneller vor sich als deren Ausbildung. Zur Erklärung hierfür reicht die Wirkung der E. K. der Zelle *Na*-Amalgam—Natronglas—Quecksilber, die gegen die angelegte Spannung von 390 Volt verschwindet, nicht entfernt aus. Man könnte nun vielleicht annehmen, es wurde durch die Bewegung der *Na*-Ionen die Masse des Glases gewissermassen gelockert, so dass hierdurch eine Rückwanderung dieser Ionen leichter erfolgte. Dann ist es aber schwer verständlich, dass während der Elektrolyse von Glas unter Verwendung einer *Na*-Amalgamanode die Stromstärke bei konstanter Spannung sich mit der Zeit nicht ändert.

[1]) Dieser Wert wurde extrapoliert. Denn derselbe war so gross, dass Unregelmässigkeiten durch Stromwärme eintraten. Man bestimmte diesen Wert der Stromstärke durch eine niedere angelegte Spannung und extrapolierte mittels des Ohmschen Gesetzes.

Wenn auch nach längerem Zuwarten Spuren von Diffusionserscheinungen an Glas immer erkennbar und auch sehr verständlich waren, so ergab sich deren Einfluss als zu gering, um in den Untersuchungen vorliegender Arbeit eine wesentliche Rolle zu spielen (siehe auch S. 489).

Mit Erfolg lassen sich jedoch zur Erklärung die Überlegungen von Warburg[1]) heranziehen, der bei schlechten flüssigen Leitern zum Schluss kam, dass, falls sich Schichten von verschiedener elektrischer Leitfähigkeit bilden, an ihrer Grenze starke elektrische Kräfte auftreten, die ihrer Bildung widerstreben. Auch in unserm Falle haben wir Schichten von verschiedener Leitfähigkeit, und ihr Entstehen wird von jenen elektrischen Kräften erschwert, ihr Verschwinden begünstigt werden.

Die Regenerierung der Schicht kann jedoch auch lediglich durch das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam unter der E. K. der gebildeten Zelle *Hg*—Schicht—Glas—*Na*-Amalgam selbst herbeigeführt werden. Um die Stärke des auftretenden Polarisationsstromes zu vergrössern, wurde nach Warburgs Vorgang ein unten geschlossenes Glasrohr von 0·3 mm Wandstärke und 25 qcm einseitiger Elektrodenfläche zum Versuche benutzt. Das Glasrohr wurde zwischen Quecksilberbelegungen der Elektrolyse unterworfen und die Zeit-Stromstärkekurve aufgenommen (Tabelle 12). Nach bestimmter Zeit unterbrach man den Strom und verband die Metallbelegungen durch ein passendes Galvanometer, nachdem man durch momentanes Kurzschliessen dieser Belegungen die Entladung des durch die Elektrolyse gebildeten wirksamen Kondensators herbeigeführt hatte. Hierauf wurde die Intensität des Polarisationsstromes beobachtet. Die Daten des Experimentes enthalten folgende Tabellen.

Tabelle 12.

Primär durchgeleiteter Strom.

| Angelegte Spannung | Temp. | Zeit | Stromstärke in ang. Einheiten |
|---|---|---|---|
| 110 Volt | 288° | 0 Min. 10 Sek. | $220 \cdot 10^3$ |
| „ „ | „ | 1 „ | $32 \cdot 10^3$ |
| „ „ | „ | 2 „ | $16 \cdot 10^3$ |
| „ „ | „ | 3 „ | $10 \cdot 10^3$ |
| „ „ | „ | 5 „ | $38 \cdot 10^2$ |
| „ „ | „ | 10 „ | $20 \cdot 10^2$ |
| „ „ | „ | 20 „ | $11 \cdot 10^2$ |
| „ „ | „ | 30 „ | 600 |
| „ „ | „ | 40 „ | 540 |
| „ „ | „ | 50 „ | 440 |
| „ „ | „ | 60 „ | 380 |

[1]) Wied. Ann. **54**, 396 (1895).

Tabelle 13.
Polarisationsstrom.

| Temp. | Zeit | Stromstärke |
|---|---|---|
| 288° | 0 Min. | — |
| „ | 1 „ | 20 |
| „ | 2 „ | 27 |
| „ | 5 „ | 50 |
| „ | 10 „ | 96 |
| „ | 20 „ | 169 |
| „ | 30 „ | 274 |
| „ | 40 „ | 381 |
| „ | 50 „ | 510 |
| „ | 60 „ | 633 |
| „ | 70 „ | 776 |
| „ | 80 „ | 984 |
| „ | 90 „ | 1209 |
| „ | 100 „ | 1388 |
| „ | 110 „ | 1596 |
| „ | 115 „ | 1625 |
| „ | 120 „ | 1616 |
| „ | 125 „ | 934 |
| „ | 130 „ | 661 |
| „ | 140 „ | 167 |
| „ | 150 „ | 122 |

(Siehe auch Fig. 6.)

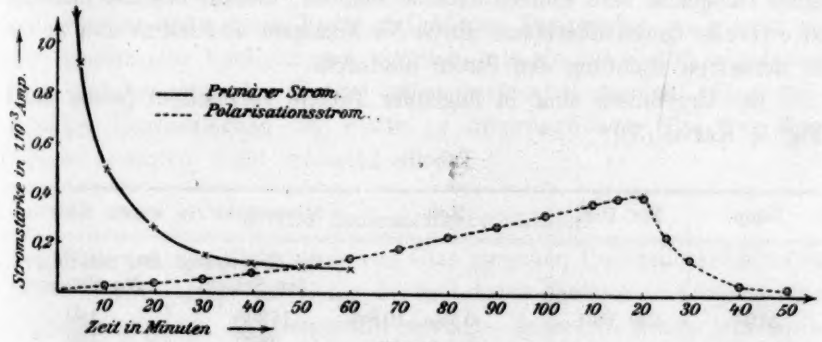



Fig. 6.

Im Polarisationsstrom erkennt man ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Stromstärke mit langsamem Anstieg und schnellem Abfall. Dieser Befund erklärt sich in folgender Weise: Aus dem durch die primäre Elektrolyse des Glases gebildeten *Na*-Amalgam wandern unter der Wirkung der E. K. der Polarisation *Na*-Ionen in die Masse der schlechtleitenden Schicht wieder ein, und dementsprechend sinkt allmählich der Widerstand des Systems bis zum Betrag des ursprünglichen Widerstandes des Glases. Nun wird zwar durch diesen Prozess das Amalgam an *Na* verarmen und hierdurch die E. K. der Polarisation

abnehmen. Aber dieses Sinken erfolgt langsamer als die Zunahme der Leitfähigkeit des Systems, denn aus den Erscheinungen an wässerigen Lösungen ist bekannt, dass der Potentialsprung mit dem Logarithmus der Konzentration sich ändert.

Das Auftreten eines Maximums im Polarisationsstrom hat auch Horton[1]) bei der Elektrolyse von festem Calciumoxyd zwischen *Pt*-Elektroden gefunden und durch die Abnahme der Dicke einer schlechtleitenden Sauerstoffschicht erklärt, die sich beim primären Stromdurchgang gebildet hatte.

Berechnet man durch graphische Integration der Zeit-Stromstärkekurven die Elektrizitätsmenge, die durch die Wirkung der primär angelegten Spannung in 60 Min. in der einen Richtung durch die Platte bewegt wurde, und jene Menge, die hierauf unter der E.K. der Polarisation in entgegengesetzter Richtung in 150 Min. das System durchströmte, so ergibt sich das Verhältnis (rund) 10 : 9.

Haworth[2]) hat ähnliche Erscheinungen der „Polarisation eines Dielektrikums" an Porzellan bei Zimmertemperatur gefunden, und er kam zu dem Schluss, „das Porzellandielektrikum arbeite wie ein Akkumulator".

Schliesslich sei noch folgender Versuch erwähnt: Man erzeugte in einer Glasplatte eine schlechtleitende Schicht; hierauf ersetzte man die anodische Quecksilbermasse durch *Na*-Amalgam und leitete nun weiter in derselben Richtung den Strom hindurch.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet [siehe auch Fig. 5, Kurve (3)]:

Tabelle 14.

| Temp. | Pot.-Diff. | Zeit | Stromstärke (in angen. Einheit.) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | bei Erzeugung der Schicht | Bei nachfolgend. *Na*-Belegung |
| 319° | 390 Volt | 0 Min. 10 Sek. | 17900 | 120 |
| „ | „ | 1 „ | 2800 | 122 |
| „ | „ | 5 „ | 610 | 131 |
| „ | „ | 10 „ | 408 | 140 |
| „ | „ | 20 „ | 265 | 210 |
| „ | „ | 30 „ | 176 | 282 |
| „ | „ | 40 „ | — | 320 |
| „ | „ | 50 „ | — | 404 |
| „ | „ | 1 St. | 105 | 451 |
| „ | „ | 2 „ | | 938 |
| „ | „ | 3 „ | | 1350 |
| „ | „ | 6 „ | | 3100 |
| „ | „ | 20 „ | | 18500 |

[1]) Phil. Mag. **11**, 505 (1908).

[2]) Vortrag v. d. Royal Society, siehe Helios, 19. Mai 1909.

Die Tabelle lässt erkennen, dass durch die Amalgamanode sofort ein langsames Steigen der Stromstärke eintrat, und nach 20 Stunden schliesslich ein Wert erreicht wurde, der etwa ein Fünftel des ursprünglichen Wertes der Stromstärke ausmachte.

Ein beobachtbarer Anstieg der Werte der Stromstärke bei Verwendung einer *Na*-Amalgamanode war eigentlich nicht erwartet worden. Denn naheliegend schien die Annahme, dass die schlechtleitende Schicht sich unter diesen Verhältnissen durch die ganze Platte hindurch verschöbe, und erst dann, wenn sie an die Kathodenseite gelangte, die Werte der Stromstärke zunähmen. Ein solches Durchwandern der Schicht hätte unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen überaus lange Zeit beansprucht.

Die Versuche lehren jedoch, dass schon nach 20 Stunden eine schlechtleitende Schicht in messbarer Dicke nicht mehr vorhanden war, sonst hätte der verhältnismässig hohe Wert der Endstromstärke nicht beobachtet werden können.

Auch hier dürften die an der Grenzfläche der beiden Schichten auftretenden elektrischen Kräfte den Ausgleich der verschiedenen Leitfähigkeiten durch eine Verteilung der *Na*-Ionen in der schlechtleitenden Schicht bewirkt haben.

Brachte man diese Platte auf höhere Temperatur, so gingen an der Anodenseite Veränderngen vor sich, wie sie auf S. 483 angedeutet sind und im folgenden Kapitel näher besprochen werden. Eine vollständige Regenerierung der Platte zu ursprünglichem Glas war also, wie zu erwarten, nicht erfolgt.

### 8. Die Sauerstoffentwicklung.

Während der Elektrolyse von Glas zwischen Quecksilberelektroden (320°) konnte bisher als einzig beobachtbarer chemischer Vorgang eine Ausscheidung von *Na* festgestellt werden. Diese *Na*-Menge war äquivalent der durchgesandten Strommenge, solange die untersuchte Platte noch nicht ganz in die Masse des schlechtleitenden Dielektrikums übergeführt war (siehe S. 485).

Die Verarmung an *Na*-Ionen würde nun für die Platte lediglich einen Verlust an positiver Elektrizität und damit eine negative Ladung bedeuten, da kein Gewinn an andern positiven Ionen gegenübersteht[1]), wenn nicht die unbeweglichen Silikationen zur Abgabe ihrer negativen Ladung gezwungen würden. Wir müssen uns also vorstellen, dass

[1]) Durch sorgfältige Versuche wurde der Nachweis erbracht, dass Quecksilber im Glas nach der Elektrolyse auch nicht in Spuren vorhanden war.

diese stattfindet, und zwar nicht in der Weise, wie es gewöhnlich bei der Elektrolyse geschieht, unmittelbar an der Elektrode, sondern an der Stelle, an der sich das Silikation von vornherein befunden hat, da wir ihm ja Unbeweglichkeit zugesprochen haben. Sowie das *Na*-Ion unter dem Einfluss des Stromes sich von ihm fortbewegt, ohne dass ein Ersatz durch ein anderes positives Ion naht, geschieht seinerseits die Abgabe der negativen Elektrizität, die dann ohne Materie nach der Anode wandert.

Diese Verhältnisse bieten eine gewisse Analogie z. B. zur Abscheidung von Jod aus wässerigen Jodkaliumlösungen an der Flüssigkeitsoberfläche[1]), die man erzeugen kann, indem man die Anode in den Luftraum oberhalb der Flüssigkeit bringt. Die Jodionen geben unter diesen Umständen ihre Ladungen an den Luftraum ab, und letztere bewegen sich vielleicht als freie Elektronen weiter zur Anode, während das Jod zurückbleibt.

Die Entladung wird bei den Jodionen bedingt durch die Unmöglichkeit, sich in dem Gasmedium zu bewegen, bei den Silikationen durch ihre Bewegungslosigkeit an sich.

Macht man die Annahme, dass es sich um das Silikation $(SiO_3 + x\,SiO_2)''$[2]) handelt, so könnte man wohl erwarten, dass mit der Entladung dieses Ions ein Zerfall in $(SiO_2 + x\,SiO_2)$ und $O$ verbunden ist, somit während der Elektrolyse Sauerstoff sich entwickelt.

Nun hatte sich bei den bisher mitgeteilten Versuchen eine Gasentwicklung in keiner Form bemerkbar gemacht; auch waren die Platten nach der Elektrolyse nicht merklich verändert.

Immerhin schien es zweckmässig, einen andern in dieser Richtung gehenden Versuch anzustellen.

Hierzu wurde eine Anordnung getroffen, welche noch Sauerstoffmengen von mehrern Kubikmillimetern zu fassen erlaubte. Hätte dieser sich also während der Elektrolyse äquivalent der ausgeschiedenen *Na*-Menge entwickelt, dann wäre er auf solche Weise bequem zu bestimmen gewesen.

Als Apparat wurde die in Fig. 7 dargestellte Anordnung verwendet, nur dass an Stelle des Quarzrohres (1) (siehe S. 500) ein unten geschlossenes Rohr aus Natronglas angebracht wurde. Dieses füllte man zum Teil mit Quecksilber und stellte es in ein weiteres Glasrohr, das ebenfalls Quecksilber enthielt. Der Strom wurde von der Innenbelegung durch das Glas zur äussern Quecksilbermasse geleitet, und die Elektrolyse bei 290 bis 300° ausgeführt, indem der in der Figur gestrichelte Raum

[1]) Gubkin, Wied. Ann. **32**, 114 (1887); Klüpfel, Drud. Ann. **16**, 574 (1905).

[2]) Möglicherweise steckt in dem Komplexion noch $yNa_2SiO_3$, da ja nur ein Teil des *Na* als Ion wandert.

durch einen elektrischen Ofen auf diese Temperatur gebracht wurde. Die Durchführung des Versuches gestaltete sich ebenso, wie sie später ausführlich beschrieben wird: man versuchte, aus dem vorher evakuierten Rohr das eventuell entstandene Gas abzupumpen und zur Messung zu bringen.

Es ergab sich, dass während der Elektrolyse eine nachweisbare Gasmenge nicht auftrat.

Möglich erschien es noch, anzunehmen, dass Sauerstoff zwar abgeschieden wurde, jedoch in der Masse des Glases okkludiert blieb.

Doch sind gerade in Oxyden Gase überaus wenig löslich; weiter spricht die Möglichkeit der Regenerierung der Schicht zu ursprünglichem Glas und die S. 493 erwähnte Tatsache, dass derartig regeneriertes Glas beim Erhitzen auf hohe Temperatur keine Gasentwicklung zeigt, gegen das Auftreten eines Gases während der Elektrolyse und damit gegen einen Zerfall des Silikations bei der Entladung.

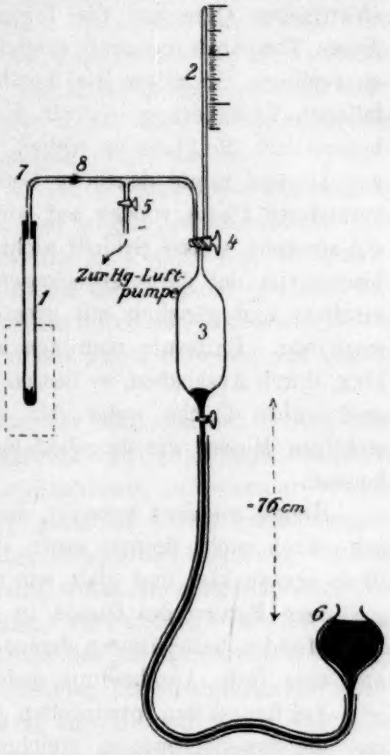


Fig. 7.

Um ein Urteil über die mögliche Grösse von $x$ in dem Ion $(SiO_3 + x\,SiO_2)''$ zu erhalten, muss man die im Glas enthaltene Menge freier $SiO_2$ berücksichtigen, da diese Masse vor allem für eine Komplexbildung in Betracht kommt. Die chemische Zusammensetzung der Natrongläser lässt maximal auf eine Anlagerung von $3—4\,SiO_2$ an ein $SiO_3''$ schliessen.

Auch ist es durchaus möglich, dass sich polymere Ionen bilden, über deren Grösse wir aber nichts Näheres aussagen können. Jedenfalls wird eine Komplexbildung irgend welcher Art durch die Unbeweglichkeit der Silikationen nahegelegt.

Wenn wir nun auch während der Elektrolyse bei 320° keinen Sauerstoff erhielten, so erschien es doch möglich, dass der Zerfall des entladenen Silikations bei einer höhern Temperatur einträte und uns den gewünschten Sauerstoff lieferte. Dies war in der Tat der Fall.

Eine Glasplatte, in der man durch Elektrolyse unter den Bedingungen der Tabelle 2 eine Schicht von hohem Widerstande erzeugt hatte, und die hierdurch nicht merklich verändert schien, wurde im elektrischen Ofen auf die Temperatur des Erweichens erhitzt. War dieses Temperaturintervall erreicht, und begann die Platte ihre Gestalt zu verlieren, so zeigte die Anodenseite eine bemerkenswerte und auffallende Veränderung: soweit die metallische Belegung gereicht hatte, begann sich die Platte zu trüben, schied einen amorphen, weissen Überzug ab und zeigte deutliche Gasentwicklung. Brachte man die derart veränderte Platte wieder auf niedrige Temperatur, so fand man, dass die amorphe, weisse Schicht nicht sehr festhaftete, teilweise durch Glasblasen von der darunterliegenden unveränderten Glasmasse abgehoben erschien und gänzlich mit grössern und kleinern Glasbläschen durchsetzt war. Entfernte man den amorphen weissen Überzug, so gut es ging, durch Abschaben, so liessen sich auf der zurückbleibenden, rauhen und trüben Fläche unter dem Mikroskop neben amorphen undurchsichtigen Massen die eingebetteten Gasbläschen in zahlloser Menge erkennen.

Hierzu sei noch bemerkt, dass eine solche Platte an der Kathodenseite auch nicht Spuren einer Veränderung zeigte; die Kathodenseite blieb ebenso klar und glatt wie nicht elektrolysiertes Glas.

Jene Partien des Glases, in denen eine Entladung der Silikationen stattgefunden hatte, liessen demnach durch Erhitzen eine Gasentwicklung und eine feste Abscheidung, jedenfalls Kieselsäure, deutlich erkennen.

Auf Grund der entwickelten Anschauung müssen wir weiter fordern, dass die Sauerstoffmenge, welche man aus einer elektrolysierten Glasplatte entwickeln kann, äquivalent ist der *Na*-Menge, die man durch die Elektrolyse dem Glas entzogen hat. Es wurde deshalb versucht, die bei der Erhitzung austretende Gasmenge quantitativ zu fassen. Der Gewichtsverlust solcher Platten durch Gasabgabe war zu gering, um seine angenäherte Bestimmung durch Wägung zu erlauben. Bedeutend grössere Genauigkeit gewährte nachstehend beschriebene Messung. Man erhitzte eine Glasplatte, die man vorher der Elektrolyse unterworfen hatte, in einem evakuierten Gefäss, pumpte die entwickelte Gasmenge ab und mass sie bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.

Zu den Versuchen wurde der in Fig. 7 skizzierte Apparat verwendet.

(1) war ein einseitig geschlossenes Rohr aus geschmolzenem Quarzglas, 20 cm lang, 5 mm weit, 1·5 mm Wandstärke. Der untere Teil dieses Quarzrohres konnte durch einen elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt

werden. Durch dichtes Abdecken dieses Ofens mit Asbestpappe und *Al*-Blech konnte eine Erwärmung des obersten Teiles des Quarzrohres verhindert werden.

(2) war die Messbürette, ein oben geschlossenes 25 cm langes Glasrohr gleichmässigen Lumens, von 2·6 mm Innenweite (im Mittel). Sie wurde (von der Spitze nach abwärts) auf eine Strecke von 10 cm durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Die Messung der in diesem Rohr nach dem Versuch enthaltenen Gasmenge wurde durch Bestimmung der Länge der Gassäule mittels Spiegelglasskala vorgenommen.

(3) war ein Glasballon von etwa 80 ccm Volumen, sein unterer Ansatz stand durch einen dickwandigen, 1 m langen Gummischlauch (mit Stanniolumwicklung) mit einer Niveaubirne in Verbindung, die Quecksilber enthielt. Dieses Glasgefäss (3) diente als Rezipient und zum Abpumpen des in (1) entwickelten Gases; denn durch entsprechendes Heben oder Senken der Niveaubirne konnte dieser Raum entweder mit Quecksilber gefüllt oder evakuiert werden.

(4) war ein doppelt parallel durchbohrter Glashahn, der wechselweise (1) oder (2) mit (3) zu verbinden erlaubte. Bei (5) konnte der ganze Apparat an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen und evakuiert werden.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich folgendermassen:

Das Quarzrohr (1) wurde mit einer Glasplatte[1]) beschickt, die man vorher der Elektrolyse unterworfen hatte, wobei die ausgeschiedene *Na*-Menge bestimmt worden war. Unter Verwendung von Bleiglätte-Glycerinkitt setzte man in das Quarzrohr das kapillardurchbohrte Glasrohr (7) ein, liess trocknen und schloss das Entwicklungsgefäss durch den Schliff (8) an den übrigen Apparat an. Hierauf wurde der ganze Apparat mittels einer Quecksilberluftpumpe möglichst vollständig evakuiert. Unter diesen Umständen stieg beim Heben der Niveaubirne und entsprechender Stellung des Hahnes (4) das Quecksilber in (2) empor und füllte dieses Rohr völlig aus. Wenn auf solche Weise das Vorhandensein von Luft im Apparat nicht mehr festgestellt werden konnte, wurde Hahn (5) geschlossen. Nun brachte man Hahn (4) in die Stellung, durch welche (1) mit (3) verbunden wurde, liess das Quecksilber durch entsprechende Einstellung der Niveaubirne so hoch steigen, dass es den Raum (3) erfüllte, und begann dann mit der Erhitzung. Hatte der elektrische Ofen 1000° erreicht, so wurde diese Temperatur weiter nahe konstant erhalten. Nach Verlauf von 15 Minuten wurde damit ange-

[1]) Zweckmässig zerbrach man die Platte vor dem Einführen in das Quarzrohr in mehrere längliche Stücke, um die Dimension des Gasentwicklungsraumes möglichst zu verkleinern.

fangen, das in (1) entwickelte Gas abzupumpen und nach (2) überzuführen. Zu diesem Zwecke liess man das Quecksilber in (3) sinken und saugte so die Gasmenge aus (1) nach (3). Hierauf wurde Hahn (4) um 180° gedreht, das Quecksilber durch Heben der Niveaubirne emporsteigen gelassen und dadurch das nach (3) übergeführte Gas in den Raum (2) getrieben. War dies geschehen, so drehte man Hahn (4) um eine halbe Drehung, liess das Quecksilber in (3) wieder sinken und saugte somit Gas wieder aus (1) nach (3). Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis man annehmen konnte, dass praktisch aus der geschmolzenen Glasplatte die gesamte Gasmenge entwickelt und nach (2) übergeführt war. Es erschien notwendig, das Abpumpen des Gases während der Erhitzung vorzunehmen, weil das im Quarzrohr geschmolzene Glas dieses beim Erstarren leicht sprengt. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Kontrolle auf Vollständigkeit der Gasentwicklung in der Weise durchzuführen, dass man abkühlen liess, die Gasmenge unter definierten Bedingungen mass, dann wieder erwärmte, von neuem Gas abzupumpen versuchte und schliesslich durch neuerliche Messung des Volumens sich überzeugte, dass die Menge des Gases durch die Wiederholung der Operation sich nicht verändert hatte. Doch wurde, um die Gasentwicklung möglichst vollständig zu machen, das geschmolzene Glas längere Zeit (bis zu 1 Stunde) auf der hohen Temperatur erhalten. War alles Gas in die Messbürette übergeführt, so brachte man Hahn (4) in die Stellung (2), (3). Dann schaltete man die Heizung aus, und liess den Apparat über Nacht abkühlen.

Zur Messung der Gasmenge hob man die Niveaubirne (6) empor, bis das Quecksilber in (2) und der Birne (6) gleich hoch stand, las mittels Spiegelglasskala die Länge der Gassäule ab und bestimmte so das Volumen des Gases bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Durch Reduktion auf Normalbedingungen ergab sich hieraus die gefundene Gasmenge in Kubikzentimetern. Zur Prüfung des Apparates auf Dichthalten wurde ein blinder Versuch gemacht.

Mit dem Apparat wurden die beiden folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Zwei Platten von 1·0 mm Dicke wurden der Elektrolyse unterworfen, die eine 25 Stunden, die andere 48 Stunden lang. Hierbei wurde die Zeit-Stromstärkekurve aufgenommen, woraus sich die durchgesandte Strommenge und somit die ausgeschiedene *Na*-Menge berechnen liess. Ein dieser Menge äquivalentes Sauerstoffvolumen sollte nun durch Erhitzen der Platte gefunden werden.

Eine Zusammenstellung der Werte enthält folgende Tabelle:

Tabelle 15.

| | 25 Stunden Elektrolyse | 48 Stunden Elektrolyse |
|---|---|---|
| Ausgeschiedene *Na*-Menge in mg | 0·450 | 0·619 |
| Berechnetes $O_2$ Volumen in ccm (Normalbedingung) | 0·109 | 0·150 |
| Abgelesene Länge der Gassäule in cm | 1·59 | 2·42 |
| Länge der Gassäule reduziert auf Normalbedingung | 1·48 | 2·26 |
| Beobachtetes $O_2$ Volumen in ccm (Normalbedingung) | 0·080 | 0·122 |

Die Übereinstimmung ist nicht gerade gut zu nennen. Die gefundene Gasmenge ist in beiden Fällen kleiner als die berechnete und ungefähr in gleichem Verhältnis. Zur Erklärung hierfür muss bemerkt werden, dass es recht schwer fällt, aus der geschmolzenen Glasmasse bei den verwendeten Temperaturen das Gas quantitativ herauszuschaffen; in einem Falle konnten in der Masse des geschmolzenen und wiedererstarrten Glases mit der Lupe noch Gasbläschen gefunden werden.

Wir glauben, dass die Differenz zwischen Theorie und Versuch nur durch die Fehler der schwer exakt auszuführenden experimentellen Messung bedingt ist, und die tatsächlich entwickelte Sauerstoffmenge der *Na*-Menge äquivalent ist[1]).

### 9. Die Natur der Stromleitung.

Der Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass einer Natronglasplatte durch Elektrolyse das gesamte wanderungsfähige *Na* entzogen werden kann, und dass die dann noch hindurchgeschickte Strommenge eine Abscheidung von Elektrolysenprodukten nicht mehr erkennen lässt. Dies legt die Ansicht nahe, dass in dem aus Glas durch Entziehung der *Na*-Ionen gebildeten Dielektrikum der Elektrizitätstransport ohne Materialtransport erfolgt. Wollte man dennoch eine Elektrizitätsleitung mit Massenüberführung annehmen, so müsste man, um das Fehlen von Elektrolysenprodukten zu erklären, die Existenz eines „Reststromes" im Sinne Nernsts voraussetzen. Ganz abgesehen davon, dass das Vorhandensein eines solchen „Reststromes" auch für den Nernstschen Stift von verschiedenen Seiten bezweifelt[2]) wird, scheint es für die Masse unserer schlecht-

[1]) Da nach Lage der Verhältnisse ein anderes Gas als Sauerstoff nicht zu erwarten war, so wurde eine Identifizierung des Gases unterlassen. Immerhin soll sie gelegentlich nachgeholt werden.

[2]) J. Königsberger, Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik. **4**, 158 (1907); F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505 (1906). Beide Autoren nehmen aus verschiedenen Gründen an, dass Konvektions- und Diffusionserscheinungen im Nernststift praktisch kaum in Betracht kommen, und sind der Ansicht, es werde nur ein geringer Teil des Stromes durch Ionen transportiert, während in der Hauptsache Elektronenleitung bestehe.

leitenden Schicht ganz ausgeschlossen, Diffusions- und gewöhnliche Konvektionserscheinungen unter den Versuchsbedingungen in solcher Intensität annehmen zu dürfen, dass hierdurch die Grösse des Endstromes erklärlich wird. Denn wir haben gesehen, dass Diffusionserscheinungen in den vorliegenden Untersuchungen kaum bemerkbar waren, Konvektionsphänomene können bei der starren Glasmasse überhaupt nicht in Betracht kommen.

Es erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Durchgang der Elektrizität in dem aus Glas durch Elektrolyse erzeugten Dielektrikum ohne jeden Massentransport erfolgt. Damit steht in bester Übereinstimmung, dass für diese Art der Leitung das Ohmsche Gesetz im Gegensatz zur Stromleitung durch unverändertes Glas nicht mehr gilt, sondern an seine Stelle, wie S. 486 auseinandergesetzt ist, die Parabelbeziehung tritt. Für diese experimentell gefundene Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke konnte bei festen Körpern ein Analogon in der Literatur nicht gefunden werden. Denn Prüfungen des Ohmschen Gesetzes sind an Isolatoren nur in geringem Masse ausgeführt[1]) und meist bei Zimmertemperatur mit Material angestellt worden, in dem elektrolytische Leitung fast mit Sicherheit anzunehmen war.

Quincke[2]) hat an dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Spannungen ebenfalls parabelartige Kurven für die Spannungs-Stromstärkekurven gefunden. Eine Erklärung seiner Resultate hat Warburg[3]) durch die Annahme von Schichten verschiedener Leitfähigkeit gegeben. Die gleiche Annahme für unsern Fall zu machen, bei dem die ganze Platte in die schlechtleitende Masse verwandelt war, erscheint zu willkürlich.

Könnte man annehmen, es schiede sich bei der Bildung der schlechtleitenden Schicht in dieser Sauerstoff ab und bliebe dort okkludiert, dann wäre folgende Erklärung naheliegend:

Der Wert der Leitfähigkeit ist allein durch jene des okkludierten Gases gegeben. Dieses steht unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen unter einem Spannungsabfall von 30000—50000 Volt/cm. Dies ist nun gerade das Spannungsgefälle unter dem Luft von Atmosphärendruck ionisiert wird. Unter solchen Umständen tritt nun ebenfalls ein schnelleres als lineares Ansteigen der Stromstärke mit der Spannung auf. Doch dann wäre die genaue Gültigkeit der Parabelbeziehung rein zufällig, was kaum annehmbar erscheint, und ausserdem konnte das

---

[1]) F. H. Exner, Verh. d. deutsch. phys. Ges. z. Berlin **3**, 26 (1901).
[2]) Wied. Ann. **28**, 529 (1886).
[3]) Wied. Ann. **54**, 396 (1895).

Auftreten von Sauerstoff während der Elektrolyse, somit die Entladung des Silikations unter Zerfall, gerade durch die Regenerierungsversuche überaus unwahrscheinlich gemacht werden.

Schliesslich sei noch auf die Arbeiten J. E. Lilienfelds[1]) über Erscheinungen bei der elektrischen Entladung in extrem hohem Vakuum hingewiesen. Unter diesen Bedingungen erfolgt bekanntlich der Transport der Elektrizität durch Elektronen.

Für „das Potentialgefälle in Funktion der Stromdichte" gelangt der Autor experimentell zur Beziehung: $i = \alpha v^2 + \beta$ (worin $i$ die Stromstärke, $v$ die Potentialdifferenz, $\alpha$ und $\beta$ Konstanten sind). Er kommt zu der Ansicht, „es sei hier die mittlere freie Weglänge der Elektronen ungleich viel kleiner, als dieselbe in Funktion des Gasdruckes sich ergeben würde". Als „Arbeitshypothese" spricht er die Meinung aus, dass der Aktionsradius eines Ions den Kathodenstrahlen gegenüber beim hohen Vakuum derartig zur Wirkung gelangt, dass eine ausserordentliche Verringerung der freien Weglänge der Kathodenstrahlen erreicht wird.

Inwieweit wir berechtigt sind, aus den Erscheinungen der Gasentladung Schlüsse über das Verhalten fester Dielektrika zu ziehen, muss dahingestellt bleiben.

Einstweilen kann nur darauf hingewiesen werden, dass Analogien zwischen dem Verhalten eines äusserst verdünnten Gases und dem Stoff, der durch die Elektrolyse des Glases gewonnen wurde, zu bestehen scheinen. Denn in beiden Fällen ist das stromdurchflossene Medium ein guter Isolator, enthält also nur eine geringe Anzahl freier Elektronen, und der Transport der Elektrizität ist mit merkbarer Massenüberführung nicht verbunden. Der Beziehung $i = \alpha v^2 + \beta$ in verdünntem Gas steht die Gleichung $i = \alpha v^2$, die „Parabelbeziehung" der schlechtleitenden Masse gegenüber; in letztem Falle wäre also $\beta$ gegen $\alpha v^2$ zu vernachlässigen.

Die Vorstellung, es sei die freie Weglänge der Elektronen ausserordentlich klein, erscheint für das extrem hohe Vakuum paradox; für einen festen Isolator ist sie sehr plausibel.

### 10. Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen in Glas.

Für den Fall der Elektrizitätsleitung durch unverändertes Natronglas lässt sich aus den Ergebnissen vorliegender Arbeit auch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen berechnen. Da nämlich

[1]) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **60**, 212 (1908).

in diesem Stoff der Stromtransport durch Vermittlung der *Na*-Ionen allein erfolgt, ist hierzu nur die Kenntnis der äquivalenten Leitfähigkeit des Glases notwendig. Diese Grösse ergibt sich nun als das Produkt der spezifischen Leitfähigkeit des Glases und des Glasvolumens, in dem 1 Grammion *Na* enthalten ist. Die spezifische Leitfähigkeit einer Substanz ist bei Verwendung einer Spannung von 1 Volt gleich der Stromstärke in Ampere, die bei der bekannten Anordnung am Würfel von 1 cm Kantenlänge besteht; sie ergab sich für das untersuchte Glas bei 320° zu $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. Zur Kenntnis des Glasvolumens, das gerade 1 g-Ion *Na* enthielt, müssen die Ergebnisse von S. 485 in Betracht gezogen werden. Nur vier Fünftel der gesamten im Glas enthaltenen *Na*-Menge war in wanderungsfähiger Form, also als *Na*-Ion enthalten. In 1 ccm befanden sich nach den bekannten Daten 0·20 g *Na*-Ionen; folglich war 1 g-Ion, also 23 Gramm *Na*-Ionen in 23/0·20 = 115 ccm Glas enthalten. Die äquivalente Leitfähigkeit $A$ folgt daher zu $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. $115 = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$. Die Summe der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit der stromführenden Ionen in einer Lösung ist gleich $\frac{A}{96540}$. Somit war für den Fall des untersuchten Natronglases die Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen bei 320° $= \frac{9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}}{96540}$ = rund $1 \cdot 10^{-8}$ cm-sec./Volt.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Durch Elektrolyse kann Natronglas in einen schlechtleitenden Stoff umgewandelt werden, dem wesentlich andere Eigenschaften zukommen als der ursprünglichen Masse.

2. Die Elektrizitätsleitung durch diese Substanz ist mit Massentransport nicht verbunden.

3. Für die Stromleitung im erzeugten Dielektrikum gilt nicht das Ohmsche Gesetz, sondern die „Parabelbeziehung", denn die Stromstärke ändert sich mit dem Quadrat der Spannung.

4. Während der Bildung des schlechtleitenden Mediums aus Natronglas durch Elektrolyse zwischen *Hg*-Elektroden bei 320° ist nur die Abscheidung von *Na* an der Kathode zu beobachten. Unter diesen Versuchsbedingungen entladen sich also die Silikationen nur durch Ladungsabgabe ohne Zerfall.

5. Durch Einführen von *Na*-Ionen kann der durch die Elektrolyse erzeugte Stoff vollständig zu ursprünglichem Glas regeneriert werden.

6. Aus der schlechtleitenden Masse wird durch Erhitzen auf höhere

Temperatur Sauerstoff entwickelt. Seine Menge ist nahe äquivalent der *Na*-Menge gefunden worden, die man dem Glase durch Elektrolyse entzogen hat.

7. Der Absolutwert der Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen im Natronglas ist bestimmt worden.

Die Untersuchung wird nicht nur auf andere Glassorten, sondern auch auf kristallisierte Stoffe ausgedehnt werden.

Leipzig, Physik.-chemisches Institut der Universität.
Februar 1910.

# Zur Theorie der periodischen Reaktionen.

Von

**A. Lotka.**

(Eingegangen am 31. 1. 10.)

Es liegt in der Natur des Massenwirkungsgesetzes, dass jede einfache (isotherme) chemische Reaktion asymptotisch auf ihr Gleichgewicht zuläuft. Anders verhält es sich in Systemen, in welchen mehrere Reaktionen gleichzeitig vor sich gehen. Hier tritt die Möglichkeit anderer Formen der Annäherung an das Gleichgewicht auf. Ein besonderes Beispiel dieser Art bietet einiges Interesse und soll hier kurz betrachtet werden.

Fassen wir die folgenden Reaktionen ins Auge, deren jede (praktisch) nur in der Richtung des Pfeiles verlaufen soll:

(1) $a \rightarrow A$,
(2) $A \rightarrow B$,
(3) $B \rightarrow C$.

Die mit den grossen Buchstaben $A$, $B$, $C$ bezeichneten Stoffe sollen in grosser Verdünnung (als Lösung oder gasförmig) gegeben sein, der Stoff $a$ aber als (gesättigter) Dampf oder Lösung in Berührung mit einem Überschuss der betreffenden kondensierten Phase. Ferner soll die Geschwindigkeit der Umwandlung von $a$ in $A$ klein sein im Vergleich mit der Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und dem Dampf oder der Lösung herstellt, so dass die Konzentration dieser letztern als praktisch konstant angesehen werden darf, und Diffusionseffekte ausser acht gelassen werden können.

Die Gleichungen, welche die Änderungsgeschwindigkeiten der Konzentrationen von $A$ und $B$ angeben, lauten dann:

$$\frac{dc_A}{dt} = H - k_1 c_A, \tag{1}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \tag{2}$$

wobei $H$, $k_1$ und $k_2$ Konstanten sind und $c_A c_B$ die übliche Bedeutung haben.

Es soll nun aber die Substanz $B$ auf ihre eigene Bildungsgeschwindigkeit autokatalytisch einwirken, und zwar soll dieser Einfluss dem allereinfachsten Gesetz folgen, so dass wir also in Gleichung (3) einsetzen können:

$$k_1 = kc_B. \tag{3}$$

Auf diese Weise erhalten wir aus (1) und (2):

$$\frac{dc_A}{dt} = H - kc_Ac_B, \tag{4}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B - k_2c_B. \tag{5}$$

Die vollständige Lösung dieser Gleichungen, welche uns ein Bild des ganzen Reaktionsganges geben würde, bietet Schwierigkeiten. Über die letzten Stadien aber, welche hier von besonderem Interesse sind, können wir uns leicht aufklären.

Zunächst führen wir zur Vereinfachung von (4) und (5) eine neue Zeitskala ein und verschmelzen zugleich die Konstanten, indem wir setzen:

$$T = kt, \tag{6}$$

$$h = \frac{H}{k}, \tag{7}$$

$$K = \frac{k_2}{k}. \tag{8}$$

Die Gleichungen (5) und (6) werden dann:

$$\frac{dc_A}{dT} = h - c_Ac_B, \tag{9}$$

$$\frac{dc_B}{dT} = (c_A - K)c_B. \tag{10}$$

Eine weitere Umformung ergibt sich aus der Überlegung, dass nach (9) und (10) ein stationärer Zustand eintritt, wenn:

$$c_A = K, \tag{11}$$

$$c_Ac_B = Kc_B = h, \tag{12}$$

also:

$$c_B = \frac{h}{K} = L. \tag{13}$$

Anstatt mit absoluten Konzentrationen $c_Ac_B$ zu rechnen, wollen wir demgemäss mit den Überschüssen:

$$x = c_A - K, \tag{14}$$

$$y = c_B - L \tag{15}$$

der jeweiligen über die schliesslichen Konzentrationen operieren. So erhalten wir endlich durch Einführen von (14) und (15) in (9) und (10):

$$-\frac{dx}{dT} = xy + Ky + Lx, \tag{16}$$

$$\frac{dy}{dT} = xy + Lx. \tag{17}$$

Ist nun in den letzten Stadien der Reaktion der stationäre Zustand nahezu erreicht, so können wir $xy$ als Produkt zweier kleiner Quantitäten erster Ordnung vernachlässigen. Dann ergeben sich aus (16) und (17) durch Eliminieren des $y$ respektive $x$:

$$\frac{d^2x}{dT^2} + L\frac{dx}{dt} + KLx = 0, \tag{18}$$

und:

$$\frac{d^2y}{dT^2} + L\frac{dy}{dt} + KLy = 0 \tag{19}$$

zwei Gleichungen, in welchen wir den wohlbekannten Typus der „gedämpften Schwingung" erkennen. Die Reaktion ist periodisch, sobald:

$$L^2 < 4KL. \tag{20}$$

Die Lösung von (19) und (18) für diesen Fall ist in ihrer einfachsten Form:

$$y = y_0 e^{-pT}\cos qT, \tag{21}$$

$$x = \frac{1}{L}\frac{dy}{dT} = -\varkappa y_0 e^{-pT}\sin(\varphi + qT), \tag{22}$$

$$= Me^{-pT}\sin(\varphi + qT), \tag{23}$$

wobei:

$$p = \frac{L}{2}, \tag{24}$$

$$q = \frac{\sqrt{4KL - L^2}}{2}, \tag{25}$$

$$L\varkappa = \sqrt{p^2 + q^2}, \tag{26}$$

$$\sin\varphi = \frac{p}{\sqrt{p^2+q^2}}, \tag{27}$$

$$\cos\varphi = \frac{q}{\sqrt{p^2+q^2}}. \tag{28}$$

Ferner ist $y_0$ der Wert von $y$ zur Zeit $T = 0$, wie ja aus Gleichung (21) ersichtlich; dabei ist der Nullpunkt der Zeit willkürlich so gewählt, dass in dieser Gleichung keine Glieder mit $\sin qT$ auftreten.

Eine Reaktion, welche diesem Gesetze folgte, scheint zurzeit nicht bekannt zu sein. Der hier behandelte Fall ergab sich auch ursprünglich aus Betrachtungen, welche ausserhalb des Gebietes der physikalischen Chemie liegen[1]). Es scheint aber auch von rein chemischem Standpunkte von Interesse zu sein, zu bemerken, dass bei gewissen gekoppelten Reaktionen in der Gegenwart autokatalytischer Zersetzungsprodukte die Bedingungen für das Auftreten von periodischen Wirkungen gegeben sind, und zwar hat in dem hier betrachteten einfachen Falle der Gang jeder von zwei gekoppelten Reaktionen die Form der „gedämpften Schwingung". Dabei haben die beiden Reaktionen eine gemeinsame Periode, jedoch mit einer gegenseitigen Phasenverschiebung, welche von den charakteristischen Reaktionskoeffizienten, nicht aber von den Anfangskonzentrationen abhängt.

[1]) Das Wachsen der lebenden Materie ist offenbar wenigstens formell einer autokatalytischen Reaktion analog. Dass dies auch quantitativ zu gelten scheint, zeigt T. Brailsford Robertson in einer Arbeit: „On the Normal Rate of Growth of an Individual, and its Biochemical Significance." (Arch. f. Entwicklungsmechanik d. Organismen 1908, S 581.) Robertson berechnet die Wachstumskurve als Resultierende aus zwei umkehrbaren, monomolekularen, autokatalytischen Reaktionen, und erhält auf diese Weise Werte, welche mit den beobachteten recht gut übereinstimmen. Dies erscheint nun allerdings überraschend, denn die Ursachen welche eine derartige Reaktion zum Stillstand bringen, sind die verminderte Konzentration der Ausgangsstoffe einerseits und die zunehmende Menge der Reaktionsprodukte anderseits, mit der daraus folgenden schnellern Rückbildung jener Stoffe. Es ist nun nicht ersichtlich, welche Umstände bei dem wachsenden Organismus den obigen Ursachen entsprechend dem Körpergewicht eine obere Grenze setzen. Vgl. auch Wolfgang Ostwald, Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge (Vortr. u. Aufs. über Entwicklungsmech. Heft V, Leipzig, W. Engelmann 1908).

# Bücherschau.

**Spektroskopie** von E. C. C. Baly, deutsch von R. Wachsmuth. XII + 424 S. Berlin, J. Springer, 1908. Preis M. 12.—.

Über dieses vortreffliche Werk ist seinerzeit nach der Originalausgabe berichtet worden. So genügt hier die Nachricht, dass es durch die vorliegende Übersetzung, welche um das inzwischen Hinzugekommene ergänzt worden ist, denen unter den Fachgenossen zugänglich gemacht worden ist, welche Englisch nicht ohne Unbequemlichkeit lesen können. Die sachliche Richtigkeit der Übersetzung ist durch den wohlbekannten Namen des deutschen Herausgebers natürlich gesichert; auch braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass das gleichfalls bekannte literarische Geschick des Übersetzers ein angenehm lesbares Werk geschaffen hat. *W. O.*

---

**General Chemistry for Colleges** by Alexander Smith. XIII + 529 S. New-York, The Century Co., 1908.

Der Verfasser ist längst als ein überaus begabter und geschickter Lehrer, nicht nur persönlich, sondern auch einem sehr viel weitern Kreise durch seine verschiedenen unterrichtlichen Werke bekannt. Selbst nicht inmitten der grossen Wendung der allgemeinen Chemie wissenschaftlich aufgewachsen, sondern in seinen Anfängen mehr der ältern Schule angehörig, hat er sich ein besonders lebhaftes Empfinden dafür auszubilden gewusst, wieviel von der neuen Speise sich dem durchschnittlichen Schüler zumuten lässt, ohne dass das Produkt allzu unähnlich dem ausfällt, was man seit jeher einen „Chemiker" zu nennen gewohnt ist.

Das vorliegende Buch verfolgt den Zweck, den Schüler ausgiebig im modernen Sinne zu erziehen, und der Berichterstatter kann mit Genugtuung konstatieren, dass es eine bedeutend weitergehende Annäherung an den mehr radikalen Typus darstellt, den er vor neun Jahren, manchen zum Schreck, einigen zur Entrüstung, aber doch sehr vielen zur Befriedigung und fleissigen Benutzung aufgestellt hat, als die frühern Werke desselben Verfassers. Bei der weiten Verbreitung, die dessen Lehrbücher alsbald zu gewinnen pflegen, ist es dem Berichterstatter eine Freude, zu denken, dass nunmehr in den Vereinigten Staaten vielfach bereits in solcher Richtung das Unterrichtsideal erreicht zu sein scheint, das er in Deutschland zu verwirklichen angestrengt, aber mit nur halbem Erfolg, bemüht war.

Doch das ist eine Anpassungserscheinung, die von dem Betrage des geistigen Trägheitsmomentes abhängt, und ich habe eben an anderer Stelle dargelegt, dass dieses bei ältern Kulturvölkern durchgängig grösser zu sein pflegt als bei neuern. Zwei Generationen lang herrschte bei uns ausschliesslich organische Chemie: das ergibt eine so starke Anpassung an die einseitige Betätigung, dass der Ausgleich wieder mindestens eine weitere Generation erfordert. Diese wird indessen auch bald vorübergegangen sein. *W. O.*

---

# Physikochemische Studien an binären Gemischen mit einer optisch aktiven Komponente.

Von

**Otto Scheuer.**

(Mit 10 Figuren und 17 Kurven im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 10.)

## Einleitung.

Bereits in den Arbeiten von Biot über das optische Drehungsvermögen begegnet man das erste Mal der Hypothese, dass die Änderung im Drehungsvermögen mit der Konzentration eines in Lösung befindlichen optisch aktiven Körpers dem Umstand zuzuschreiben sei, dass er mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehe. In seinen Abhandlungen, in denen er zeigt, dass das Drehungsvermögen des in Wasser gelösten Rohrzuckers von der Konzentration fast unabhängig ist, während das der in Wasser gelösten Weinsäure sich mit der Konzentration bedeutend ändert, folgert er, dass diese Änderung auf der Bildung von mehr oder weniger beständigen Hydraten der Weinsäure beruhe.

Diese Hypothese einer Bildung von Additionsprodukten zwischen dem optisch aktiven Körper und seinem inaktiven Lösungsmittel zur Erklärung des mit der Konzentration wechselnden Drehungsvermögens, wurde in der Folge von verschiedenen Autoren für die von ihnen beobachteten Versuchsergebnisse angewendet. Es würde uns zu weit führen, wollten wir auf diese Arbeiten näher eingehen oder sie zitieren. Es sei nur gesagt, dass, obwohl in ihnen immer wieder die Hypothese Biots mehr oder weniger wiederkehrt, die tatsächliche Existenz solcher Additionsprodukte oder Molverbindungen doch fast niemals sicher nachgewiesen wurde.

Nach dem Erscheinen der berühmten Abhandlungen van't Hoffs und Le Bels über den asymmetrischen Kohlenstoff stellte Landolt eine neue Hypothese auf, indem er diese Änderung im Drehungsvermögen mit einer Deformation des optisch aktiven Mols erklärte. Jede Deformation dieses Mols bringt notwendigerweise auch eine Änderung in

der molaren Dissymmetrie mit sich — wenn wir dieser Ausdrucksweise den Sinn beilegen, den ihr Pasteur gegeben hat — und damit auch eine Änderung im Drehungsvermögen.

Man kann auch in andern, weniger häufigen Fällen die Variationen im Drehungsvermögen interpretieren, indem man sie der Tautomerie oder einer Dissociation oder Polymerisation des optisch aktiven Körpers zuschreibt. Diese Erklärungsweise lässt sich aber nur für einige spezielle bis jetzt bekannte Fälle anwenden, so dass, wenn wir von ihnen absehen, wir sagen können, dass wir noch nicht über die eigentlichen wirklichen Ursachen der Änderung des Drehungsvermögens mit der Konzentration eines optisch aktiven Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel orientiert sind.

Freundler, Patterson und andere haben im Verlaufe ihrer Untersuchungen öfters das Molgewicht des optisch aktiven Körpers kryoskopisch oder ebullioskopisch bestimmt und gefunden, dass es in der Mehrzahl der Fälle seinen normalen Wert beibehält. Wenn man jedoch diese beiden Methoden näher betrachtet, ist man sich klar, dass sie nicht imstande sind, uns über die Existenz der supponierten Verbindungen zwischen dem aktiven Körper und seinem Lösungsmittel zu unterrichten. In der Tat gelten die diesbezüglichen Formeln nur für verdünnte Lösungen bis etwa 10% und gestatten infolgedessen nicht, konzentrierte Lösungen zu studieren.

Aber selbst wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, können uns diese Methoden nichts über die Existenz der genannten Verbindungen angeben, denn die Theorie sagt, dass die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung dem osmotischen Druck der Lösung proportional sind. Wenn nun, wie wir voraussetzen, die Lösung wirklich verdünnt ist, und der aktive Körper mit dem inaktiven Lösungsmittel Verbindungen eingeht oder auch nicht, so wird die Zahl der aufgelösten Mole im Verhältnis zur Zahl der lösenden fast dieselbe bleiben, und der osmotische Druck in beiden Fällen sehr wenig variieren. Da diese Messungen praktisch auf Temperaturablesungen herauskommen sind jene kleinen Grössen von der Grösse der Versuchsfehler und müssen uns deshalb entgehen.

Infolgedessen ist es nur mit Messmethoden hoher Empfindlichkeit — die für diese Fälle, soweit uns bekannt, noch nicht verwendet wurden — möglich, die Existenz von Additionsprodukten in binären Gemischen mit einer optisch aktiven Komponente zu entscheiden. Man sieht daher, warum Kryoskopie und Ebullioskopie unfähig sind, diese Frage zu beantworten.

Die auf der chemischen Mechanik binärer Gemische fussenden Methoden gestatten, dieses Problem der Molverbindungen mit grösserer Genauigkeit zu studieren. Wie bekannt, unterrichtet uns das Studium der Gefrierpunktskurven eines binären Systems über das Vorhandensein molarer Verbindungen in der festen Phase der beiden Komponenten, während einige andere physikalische Eigenschaften, wie die Dichte und Viskosität der Komponenten und Gemische uns über die flüssige Phase Auskunft geben.

Um zu diesem Problem neues experimentelles Material beizubringen, schien es uns nützlich, einige binäre Systeme, von denen jedes aus einer optisch aktiven und einer inaktiven Komponente bestand, vergleichenden mechanisch chemischen und polarimetrischen Messungen zu unterziehen. Wir wählten dazu zwei chemisch verschiedenen Gruppen angehörende optisch aktive Verbindungen: Diäthyldiacetyltartrat und *l*-Menthol. Für das erste nahmen wir als Komponenten: Nitrobenzol, *m*-Nitrotoluol, Äthylenbromid, Phenol, Naphtalin; für Menthol: Nitrobenzol, Anethol, Methylurethan, Naphtalin. Man sieht, dass auch die inaktiven Komponenten chemisch verschiedenen Gruppen angehören, die im flüssigen Zustand sich wie normale Flüssigkeiten verhalten, also nicht die Eigenschaft haben, sich zu polymerisieren oder Molassociationen zu formen, ausser Phenol und Methylurethan, bei denen dies jedoch nur in geringem Masse der Fall ist. Ihre Wahl wurde deshalb so getroffen, um die möglichen Erscheinungen nicht zu komplizieren und die Resultate leichter zu übersehen.

Wie wir in der Folge sehen werden, bestätigen unsere an den genannten neun binären Systemen vorgenommenen Messungen den grossen vom Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen des optisch aktiven Körpers geübten Einfluss, den unsere Vorgänger beobachtet haben, doch konnten wir in keinem Falle die Existenz stabiler Molverbindungen zwischen dem optisch aktiven Körper und dem inaktiven Lösungsmittel, weder in der festen, noch in der flüssigen Phase feststellen. Daraus geht hervor, dass die Hypothese von Biot sich nicht auf diese Systeme anwenden lässt. Die in ihnen auftretenden Änderungen im Drehungsvermögen können also nach den früherer gegebenen Auseinandersetzungen nur in Formationsänderungen der Mole, bedingt durch Variationen des Binnendruckes der Flüssigkeiten, im Auftreten tautomerer Formen oder in der Dissociation oder Polymerisation gelegen sein.

Unsere Untersuchungen gestatten nicht definitiv unter diesen einzelnen Ursachen zu entscheiden, sie liefern aber, wie der letzte Ab-

schnitt ersehen lässt, die Richtung, in welcher fortzufahren wäre, um die Frage ihrer Lösung näher zu bringen.

Der für unsere Arbeit gewählte Plan ist der folgende:

1. Aufstellung der Gefrierpunktskurven der angezeigten neun binären Systeme, behufs Studium des Molzustandes in der festen Phase.

2. Untersuchung der flüssigen Phase durch Dichte- und Viskositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen.

3. Polarimetrische Messungen an den reinen optisch aktiven Verbindungen und ihren binären Gemischen, wobei die Rotationsdispersionen teils mit einem Auerbrenner, teils mit Quecksilberlampen bestimmt wurden, deren Licht durch Strahlenfilter gegangen war.

4. Diskussion der nach den drei vorgehenden Punkten erhaltenen Resultate und Angabe eines Weges, um das uns hier gestellte Problem zu lösen.

### Herkunft und Reinigung der angewendeten Verbindungen.

Sämtliche Präparate stammten von Kahlbaum mit Ausnahme des Diäthyldiacetyltartrats, das teils aus Kahlbaumschem Diäthyltartrat erhalten, teils ganz selbständig hergestellt wurde, in der von Wislicenus[1]), Perkin[2]) und Pictet[3]) angegebenen Weise. Sie besassen alle einen verhältnismässig hohen Reinheitsgrad; doch hielten wir es der Sicherheit halber für richtig, sie einer neuen Reinigung zu unterwerfen.

Diäthyldiacetyltartrat. Zu seiner Herstellung diente selbst dargestelltes oder von Kahlbaum bezogenes Diäthyltartrat, das durch mehrmalige fraktionierte Vakuumdestillation ganz rein erhalten worden war. Es destillierte unter einem Druck von 10·5 mm bei 149°. Das hieraus erhaltene diacetylierte Diäthyltartrat wurde durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus absolutem Alkohol gereinigt. Zur Entfernung der letzten Alkoholspuren aus dem fertigen Produkt wurde es in einer Kristallisierschale während mehrerer Tage im staubfreien Wassertrockenschrank bei einer Temperatur von etwa 97° erhalten, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar war. Die Schmelze zeigt leicht das Phänomen der Überkaltung. Die Kristalle sind wasserklar und vollständig geruchlos. Sie schmelzen bei 67°.

Die Reinigung durch Kristallisation wurde der durch Vakuum-

[1]) Lieb. Ann. 129, 175—200 (1864).
[2]) Lieb. Ann. Suppl. V, 283 (1867). Journ. Chem. Soc. 51, 362 (1887).
[3]) Arch. scienc. phys. et. nat. Genève 1881.

destillation vorgezogen, da sich das Tartrat bei einer Temperatur von etwa 200° zu zersetzen beginnt, während Wislicenus[1]) sagt, dass es bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig ist. In Wirklichkeit kann man schon bei der angegebenen Temperatur eine Reaktion auf nasses Lackmuspapier und den Geruch des bei der Zersetzung auftretenden Acetanhydrids wahrnehmen. Das Diäthyldiacetyltartrat lässt sich im Luftstrom bei 90° bereits sublimieren.

*l*-Menthol. Das käufliche, an und für sich schon reine Produkt wurde durch mehrere fraktionierte Destillationen im Vakuum gereinigt, wobei es unter 22 mm Druck bei 111° überging. Es ergab als Schmelzpunkt 42°, der auch durch Sublimation nicht erhöht werden konnte.

Anethol. Auch dieses wurde nur durch Vakuumdestillationen gereinigt. Es destillierte bei einem Druck von 12 mm bei 104° und gab als Schmelzpunkt 21·3°.

Nitrobenzol. Nach mehrtägigem Stehen des Präparats über Natriumdraht, wurde es mit diesem vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt, indem man, um Explosionen zu verhüten, Sorge trug, dass das Natrium stets von der Flüssigkeit bedeckt war. Dann wurde es einige Male über neuem Natrium destilliert, und der schliesslich erhaltene Mittellauf von schwach gelblichgrüner Farbe über Natrium aufbewahrt. Für jede Messung wurde das Nitrobenzol neuerdings einige Male und dann direkt in den nötigen Apparat destilliert, um eine Wasseranziehung soweit als möglich zu verhindern.

*m*-Nitrotoluol. Es stammte aus der Sammlung des H. Louginine und bot, da es diesem schon zu verschiedenen Messungen gedient hatte, die beste Garantie für die Abwesenheit seiner Isomeren. Nachdem es mehrere Tage über frisch geschmolzenem Chlorcalcium verweilt hatte, wurde es fraktioniert destilliert, über Chlorcalcium aufbewahrt und wie das Nitrobenzol die für die jeweiligen Messungen nötige Menge neu destilliert.

Äthylenbromid. Gleiche Reinigung wie *m*-Nitrotoluol.

Naphtalin, Phenol und Methylurethan wurden wiederholten fraktionierten Destillationen unter jedesmaliger Verwendung des erhaltenen Mittellaufes bis zu konstantem Schmelz- und Siedepunkt unterworfen. Alle genannten reinen Produkte gingen innerhalb 0·1 bis 0·2° über.

### Die Erstarrungskurven; experimenteller Teil.

Die Erstarrungskurven des Diäthyldiacetyltartrats und des Menthols mit den vorhin genannten Lösungsmitteln wurden nach der Raoult-Beck-

[1]) Loc. cit.

mannschen Methode bestimmt, unter Anwendung eines Thermometers von Auer & Co. in Zürich, dessen Teilung von $-20$ bis $+110^{\circ}$ ging. Es war aus Normalglas hergestellt, trug eine in Grade von 2 mm Länge geteilte Skala, die mit der Lupe ein Ablesen auf $0{\cdot}05^{\circ}$ gestattete. Es wurde einer sorgfältigen Kalibrierung in bezug auf das Volumen seiner Skalenteile unterworfen, und der Querschnitt seiner Kapillare als sehr gleichmässig gefunden. Seine Fixpunkte wurden jeden dritten Tag und die Punkte $32{\cdot}4^{\circ}$ und $80{\cdot}1^{\circ}$ von Zeit zu Zeit mit $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, bzw. mit reinstem Naphtalin bestimmt.

Als Gefrierapparat diente anfangs der Apparat von Beckmann[1]) mit Platinrührer und Metronomunterbrecher, doch zeigten sich bald mehrere Gründe, von seiner Verwendung Abstand zu nehmen. Diese lagen einmal darin, dass er infolge seines grossen Durchmessers eine verhältnismässig grosse Substanzmenge nötig machte. Da das Diäthyldiacetyltartrat und das Menthol, sowie einige der angewendeten Komponenten ziemlich wertvolle Körper sind, ausserdem die Aufstellung von Gefrierkurven für unsere Zwecke hinreichend genau sich mit sehr kleinen Substanzmengen erreichen lässt, so konnte man wohl mit einem Apparat geringern Durchmessers und damit kleinerem Platinrührer arbeiten.

Ein anderer und wichtigerer Grund der Verwendung eines andern Apparates war, dass der sich vertikal auf- und abwärts bewegende Rührer unvermeidlich etwas Flüssigkeit in die Höhe spritzt und auch mit seinen Drähten an die Rohrwandung verteilt. Dieses Verspritzen der Flüssigkeit kann bei etwas lebhafterem Rühren sich bis auf den eingeriebenen Glasstopfen erstrecken, worauf ein Fortsetzen der Messung ausgeschlossen erscheint.

Das Verspritzen auf die Wände des Apparates ist noch von geringem Belang, wenn man mit grössern Flüssigkeitsmengen arbeitet und eine kleine Zahl von Messungen ausführt, oder wenn man mit Substanzen hoher Fluidität arbeitet, die leicht und schnell wieder abfliessen, sowie beim Arbeiten mit verflüssigten Gasen, die immer gleich wieder in das Gemisch zurückdestillieren. Handelt es sich jedoch darum, Schmelzpunktskurven aufzustellen, indem man zu einer Komponente wachsende Mengen der andern zufügt, so wird die Zusammensetzung der Lösung durch die weggespritzten Tropfen eine andere, als sie nach den Wägungen sein sollte.

Aus den angeführten Ursachen konstruierten wir den nebenstehenden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 239 (1896); **44**, 171 (1903).

Apparat[1]) (Fig. 1), der aus einem 2·5 cm weiten, unten auf 1 cm verengten und platt geschlossenen Rohr $n$ besteht, das einen seitlichen, mit eingeriebenem Stopfen verschlossenen Tubus $s$ besitzt. In das Rohr $n$ reicht als Rührachse das Glasrohr $l$, welches das Thermometer $p$ enthält und sich mit seiner Glocke $G_2$ in den Quecksilbernapf $G_1$ des Rohres $n$ einsetzt, wodurch der luftdichte Abschluss des Rohrinnern von $n$ erreicht ist. Das Thermometer ist mit einem Kautschukschlauch im obern Teile des Rohres $l$ festgehalten und dort mit etwas Quecksilber $m$ überschichtet, um ein Schwingen des Rohres $l$ mit dem Thermometer hintanzuhalten.

Fig. 1.

Am untern Ende des Thermometers sitzt der Platinrührer auf, der aus zwei Ringen besteht, welche die beiden Lamellen $vv$ tragen. Die Verengung $o$ des Rohres $n$ ist ein wenig länger als das Reservoir des Thermometers und erlaubt, die Messungen mit einer kleinen Substanzmenge zu beginnen, die das Quecksilbergefäss des Thermometers vollständig bedeckt.

Mehrere Gefrierpunktsbestimmungen von Naphtalin und Diäthyldiacetyltartrat in diesem mit kleinen und im Beckmannschen Apparat mit grossen Substanzmengen und dem gleichen Thermometer ausgeführt, zeigten, dass die geringen Substanzmengen ebenso leicht, wie die zwanzigmal grössern das gleiche Resultat erreichen liessen.

Die Bewegung des Rührers erfolgt, indem man das obere Ende des Rohres $l$ mit einem Kautschukschlauch, der das genaue Zentrieren des Rührers erleichtert, an die Achse eines Schnurrades befestigt, das durch bekannte Vorrichtungen in Rotation versetzt wird. Erfolgt diese Bewegung durch einen Exzenter, so macht der Rührer halbkreisförmige Hin- und Herbewegungen, welche die Flüssigkeit ohne jedes Spritzen gut durchrühren. Die drehende Rührbewegung ist auch schon von Raoult[2]) als eine bessere wie die auf- und abwärts erfolgende erkannt und empfohlen worden.

Das von einem Luftmantel umgebene Gefrierrohr wurde in die

[1]) Journ. Chim. Phys. 6, 620 (1908).
[2]) Revue Scientifique, p. 34 (1894).

abkühlende Masse, als welche bei den Versuchen Wasser, Wasser und Eis, Eis und Kochsalz oder Kohlensäure-Äthergemisch dienten, stets so weit eingesenkt, dass eine Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden unnötig wurde. Sie war überdies so gering, dass man sie ohne weiteres vernachlässigen kann. Davon gaben wir uns Rechenschaft durch eine Reihe von Temperaturablesungen, bei welchen das Thermometer weniger oder mehr in Wasser konstanter Temperatur eingetaucht wurde, worauf nach eingetretenem stationären Zustand der Quecksilbersäule die Temperatur notiert wurde. Es ergab sich, dass erst bei 108° die Korrektion für den ganzen Quecksilberfaden, vom Reservoir angefangen, 0·1° betrug.

Mit Ausnahme der Temperaturen unter Nullgrad wurde das abkühlende Bad stets höchstens 2° unter der Temperatur des jeweilig abzukühlenden Gemisches gehalten. Da sich bei den Versuchen sehr häufig eine mehr oder weniger grosse Unterkühlung einstellte, die speziell bei jenen Gemischen gross war, welche Tartrat oder Nitrobenzol enthielten, so musste zu dem Mittel des Impfens gegriffen werden. Es geschah nun sehr häufig, dass ein Gemisch trotz Impfens bei einer niedrigern Temperatur als seinem Gefrierpunkt entspricht, nicht sofort kristallisierte, sondern sich noch um mehrere Grade abkühlte, um erst dann auf die Gefriertemperatur zurückzukommen, die in solchem Fall fast immer zu niedrig ausfiel. Die Ursache davon liegt einesteils an der Fähigkeit solcher Gemische, sich ohne Kristallisation überkalten zu lassen, andernteils daran, dass das Impfen bei zu niedriger Temperatur erfolgte, und somit das nötige Kristallisationszentrum zu spät eingeführt wurde.

Diesem Umstand liess sich einfach dadurch abhelfen, dass man nach einmaliger Ausführung der Ablesung auftaute und nun bei einer höhern Temperatur impfte, als jene ist, die das Thermometer bei der ersten Ablesung erreichte; eine mehrfache Wiederholung führte dann zu Ablesungen, denen eine Überkaltung von höchstens 0·1 bis 0·4° vorausgegangen war; d. h., dass sich ein Impfen bei einer höhern als der Erstarrungstemperatur als vorteilhaft erwies, selbst bei den Mischungen, die Naphtalin oder Methylurethan enthielten, trotzdem diese meist sehr prompt kristallisieren.

Zur Ausführung einer Versuchsreihe wurde die Ausgangssubstanz in das Gefrierrohr eingewogen, der sorgfältig gereinigte Rührer mit seinem Thermometer in das Gefrierrohr eingesenkt und darin durch Rücken des Kautschuks zentriert. Nun wurde jedesmal erst der Erstarrungspunkt der eingewogenen Komponente bestimmt und dann die

gewogene zuzusetzende Komponente mit einem kleinen Wägeröhrchen durch den seitlichen Stutzen des Gefrierrohres unter Innehalten des Rührers eingeführt, und der Stutzen wieder geschlossen. Das Impfen geschah mit einigen winzigen, im Wägeröhrchen belassenen Körnchen der zuzusetzenden Komponente, die man nach Bedarf in das Gefrierrohr einwarf. Nach vollendeter Messung wurde das Röhrchen zurückgewogen. Diese nach und nach erst zugesetzten Impfkriställchen sind, insbesondere bei höhern Konzentrationen ohne ersichtlichen Einfluss auf die Erstarrungstemperatur des Gemisches.

Es zeigte sich besonders bei dem Arbeiten mit Nitrobenzol, *m*-Nitrotoluol und Äthylenbromid, dass die Gefrierpunktserniedrigung nur mit sorgfältig getrocknetem und ganz frisch destilliertem Material zu richtigen Resultaten führt, da diese Substanzen, speziell jedoch Nitrobenzol, sehr hygroskopisch sind, wie schon Hansen[1]) dargetan hat.

Zu der einmal eingewogenen ersten Komponente wurde in der Regel so lange von der zweiten zugefügt, dass die Lamellen des Platinrührers noch 5 mm aus der Flüssigkeit ragten, um auch die Oberfläche der Flüssigkeit gut durchzurühren.

Durch den Quecksilberverschluss $G_1 G_2$ und den eingeriebenen Stopfen des seitlichen Ansatzrohres $s$ ist der Eintritt feuchter Luft unmöglich gemacht. Ein Austreten von Dampf aus dem Gefrierrohr findet ebensowenig statt, weil die Temperaturunterschiede im Innern des Gefrierrohres keine solchen Druckänderungen mit sich bringen, dass das Gewicht des Quecksilbers in $G_1 G_2$ von austreten wollender Luft überwunden werden könnte. Das Eintragen der zuzusetzenden Komponente und das Impfen beanspruchen so wenig Zeit, dass in Summe die Zeit des Offenseins des seitlichen Rohres für eine Versuchsreihe zweitägiger Dauer bei Bestimmung der Gefrierpunkte von etwa 15 bis 20 Gemischen noch keine $^3/_4$ Stunden ausmacht.

Naphtalin, Menthol und Methylurethan haben die Eigenschaft, bei etwas grössern Konzentrationen bei den anzuwendenden Temperaturen in den obern Teil des Gefrierrohres zu sublimieren. Einmal ist die Versuchsdauer zu kurz, um die Sublimation bedeutend werden zu lassen, andernteils wird vor jedem Versuch der obere Teil des Rohres $n$, durch Einsenken in einen Becher heissen Wassers, so heiss gemacht, dass alles wieder in die Lösung zurücksublimiert. Ein weiteres Mittel war, dass man den Quecksilberverschluss $G_1 G_2$ vorsichtig anwärmte, der durch die Menge seines Inhaltes die obere Rohrpartie genug warm erhielt, um jede Sublimation zu verhindern.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 593 (1904).

Um ein Schmelzen der eingeführten Substanz an dem innen befindlichen Rührerrohr oder an den Rohrwänden zu verhüten, wurde vor dem Einbringen der Substanz der Teil des Gefrierrohres vom seitlichen Stutzen angefangen mit kaltem Wasser gekühlt. Dies war nur nötig bei Schmelztemperaturen der Gemische, die höher lagen, als die der zuzusetzenden Substanz. Bei Schmelztemperaturen dagegen, wie von Nitrobenzol oder Phenol mit Tartrat, die zum Teil unter Null Grad gelegen sind, wurde vor dem Zusatz neuer Substanz auf etwa 30° erwärmt, um eine Kondensation von Wasserdampf der beim Öffnen des Seitenrohres eintreten könnenden Luft im Innern des Gefrierrohres zu vermeiden.

Da das Phenol mit dem Tartrat Gemische gibt, deren Erstarrungstemperatur bis zu 30° unter Null geht, wurde dieser Teil der Gefrierpunktskurven mit einem Pentanthermometer von Baudin, Paris, unter Anwendung einer Kohlensäure-Äthermischung oder von Eis und Chlorcalcium ermittelt.

Wie die später folgenden Erstarrungskurven zeigen, gelang es bei einigen Gemischen auch die eutektische Linie, sowie den einen Ast der Kurven unter den eutektischen Punkt weiter zu verfolgen, wenn sich dieser Kurvenast, wie in den Beispielen Tartrat mit Nitrobenzol, *m*-Nitrobenzol und Äthylenbromid, und Menthol mit Nitrobenzol in hohen Konzentrationen der optisch inaktiven Komponente befand. Dagegen gelang es niemals, ein Gleiches bei mittlern Konzentrationen oder in hohen des optisch aktiven Teiles zu erhalten, ebensowenig wie es gelang, drei übereinanderliegende Gefrierpunkte eines Gemisches in einem Abkühlungsprozess festzustellen. Entweder das Gemisch kristallisierte von selbst oder durch Impfen bei der ihm zukommenden Temperatur und erstarrte vollständig an der eutektischen Linie, oder die Temperatur sank noch etwas unter die eutektische, um nach einigen Augenblicken auf den eutektischen Punkt zu steigen. Oder, und dies geschah nur, wenn man nicht geimpft hatte, das Gemisch liess sich weit unter die eutektische Temperatur abkühlen. Dann stieg die Temperatur, um auf dem absteigenden Ast der Gefrierpunktslinie des inaktiven Lösungsmittels stehen zu bleiben, wobei sich dessen Kristalle ausscheiden, und stieg dann zur eutektischen Linie, um hier neuerdings konstant zu bleiben, wobei alles erstarrte.

### Die Gefrierpunktskurven; Resultate.

Mit Ausnahme der zwei ersten Versuchsreihen von Tartrat und Nitrobenzol, die im Beckmannschen Apparat mit Metronomunter-

brecher ausgeführt wurden, sind sämtliche Gefrierpunktskurven mit dem vorhin beschriebenen Apparat aufgenommen worden.

Für die Berechnung der Resultate wurden als Atomgewichte der in Frage kommenden Elemente folgende Zahlen verwendet: $O = 16{\cdot}00$; $H = 1{\cdot}008$; $C = 12{\cdot}00$; $N = 14{\cdot}01$; $Br = 79{\cdot}97$. Zur leichtern Übersicht stellen wir die nötigen physikalischen Konstanten der angewendeten Komponenten in eine Tabelle zusammen.

| Komponente | Molgewicht | Schmelzpunkt | Mol. Gefrierkonstante[1]) |
|---|---|---|---|
| Nitrobenzol | 123·05 | 5·7° | 84·63[2]) |
| *m*-Nitrotoluol | 137·07 | 16·1 [4]) | 67·8 [3]) |
| Äthylenbromid | 187·97 | 9·95 | 118 |
| Phenol | 94·05 | 40·0 | 74 |
| Naphtalin | 128·06 | 80·1 | 69 |
| Anethol | 148·09 | 21·3 | 63 |
| Methylurethan | 75·05 | 54·0 | 48·5[3]) |
| Diäthyldiacetyltartrat | 290·14 | 67·0 | 133·2 |
| *l*-Menthol | 156·15 | 42·0 | 124 |

In den Tabellen der Gefrierpunktskurven geben wir an:

$gr$ = Das Gewicht der zugesetzten Komponente in g;
$g\%$ = die Gewichtsprozente der aktiven Komponente;
$m\%$ = die Molprozente der aktiven Komponente;
$t^0$ = Gefrierpunkte der Gemische;
$e^0$ = eutektische Temperatur;
$\tau^0$ = Temperatur des Gefrierbeginnes im flüssigen unterkühlten Gemisch;
$\Delta t_1^0$ = Gefrierpunktserniedrigung des inaktiven Teiles, mit welcher nach der Formel von Raoult-van't Hoff
$M_1$ = das Molgewicht des optisch aktiven Teiles berechnet ist,
$x_1$ = der Polymerisationskoeffizient des optisch aktiven Teiles, gegeben durch das Verhältnis von $M_1$ zum theoretischen Molgewicht.
$\Delta t_2$ = Gefrierpunktserniedrigung des aktiven Teiles; damit berechnet;
$M_2$ = das Molgewicht des optisch inaktiven Teiles;
$x_2$ = der Polymerisationskoeffizient des optisch inaktiven Teiles.

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, III. Aufl., 501 (1905).

[2]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 385—398 (1907).

[3]) Diese Zahlen verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Professor E. Beckmann, Leipzig, der sie uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte.

[4]) Das von Herrn Professor E. Beckmann verwendete *m*-Nitrotoluol hatte einen Schmelzpunkt von 15·5°.

Wie ersichtlich, wurden für einzelne Strecken der Gefrierpunktskurven gleichzeitig die Werte von $M_1$ und $M_2$ berechnet, was dadurch möglich war, dass man in diesen Fällen in dem überkalteten Gemisch die über das Eutektikum hinaus verlängerte Gefrierpunktskurve der einen Komponente neben der eigentlichen Kurve bestimmt hatte.

Man wird vielleicht fragen, warum wir die Werte von $M_1$, $M_2$, $x_1$ und $x_2$ auch für Konzentrationen berechnet haben, für welche das Raoult-van'tHoffsche Gesetz nicht mehr gültig ist. Wir halten diese Berechnung trotzdem für nützlich, weil die so berechneten Polymerisationskoeffizienten $x_1$ und $x_2$ gewissermassen eine Art von Mass für die Abweichung vom genannten Gesetz darstellen, wobei die Grösse dieser Abweichung für sich allein bereits einen Aufschluss über den mehr oder weniger normalen Verlauf der Gefrierpunktskurve geben kann. Im spätern werden wir sehen, dass diese Koeffizienten in der Regel höchstens den fünffachen Wert des Molgewichts der Komponenten erreichen, bis auf die Werte für Nitrobenzol in Menthol, auf die wir betreffenden Ortes zurückkommen.

Es wäre gewiss wünschenswert gewesen, einmal sämtliche in Betracht kommenden physikalischen Faktoren festzustellen, die gestattet haben würden, die bis jetzt vorgeschlagenen theoretischen Erwägungen und Formeln für konzentrierte Lösungen auf unsere Systeme anzuwenden, wo das Raoult-van'tHoffsche Gesetz nicht mehr anwendbar ist. Wenn wir unsere Untersuchungen doch nicht so weit ausdehnten, so geschah dies einmal wegen der beträchtlichen, damit verbundenen Arbeit und deshalb, weil diese Formeln noch nicht genug verifiziert sind, um unsern Messungen, die ein anderes Problem als Ziel hatten, sichere neue Elemente anzugliedern, die zu dessen Aufklärung beitragen könnten.

Wie schon früher erwähnt, haben wir stets die ersten Messungen nach neuem Zusatz einer Komponente ohne Impfen ausgeführt, um die Grösse der Überschmelzung zu finden, die in diesem Fall bedeutend grösser ist, als jene, die man beim Impfen beobachtet. Es würde zu weit führen, wollten wir für jedes Gemisch die ohne und die beim Impfen beobachtete Überschmelzung ihrem numerischen Werte nach angeben. Wir wollen uns darauf beschränken, die beiden beobachteten Hauptformen der Überschmelzungskurve schematisch zu registrieren, wie sie in den nebenstehenden Figuren gegeben sind, von denen sich Fig. 2 auf die Gefrierpunktskurven von Menthol mit Naphtalin oder Methylurethan und Tartrat mit Naphtalin bezieht, während Fig. 3 den andern Systemen angehört. Man sieht, dass in Fig. 3 die Grösse der Über-

schmelzung gegen das Eutektikum hin wächst, um daselbst ihren grössten Wert zu erreichen, wobei sie dieselbe Kurvenform hat wie die Gefrierpunktskurve selbst, während in Fig. 2 die Überschmelzungstemperaturen

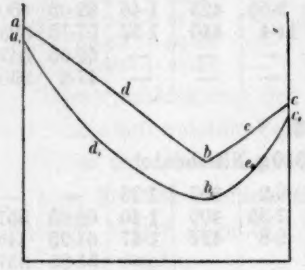



Fig. 2.

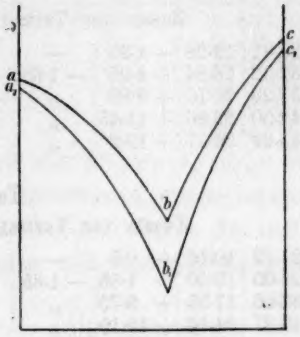



Fig. 3.

bogenförmig unter den Gefriertemperaturen liegen. Die Grösse der Überschmelzung ist durch die Werte $aa'$, $bb'$.... usw. gegeben, die von Fall zu Fall verschieden ist, indem sie von der Natur des Gemisches, der Schnelligkeit des Abkühlens, der Wirksamkeit des Rührers und dem Impfen abhängt. Diese Werte haben daher nur relative Bedeutung und sollen bloss eine Idee von dem Gang des Phänomens der Überkaltung geben.

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Diäthyldiacetyltartrat und Nitrobenzol[1]).

Tabelle 1.

Zusatz von Tartrat zu 9·8182 g Nitrobenzol.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Nitrobenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $gr$ | $g\%$ | $m\%$ | $t°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·1046 | 1·06 | 0·45 | + 5·5 | — | — | 0·2 | 451 | 1·56 | — | — | — |
| 0·2898 | 2·87 | 1·24 | + 5·0 | — | — | 0·7 | 357 | 1·23 | — | — | — |
| 0·5618 | 5·42 | 2·37 | + 4·35 | — | — | 1·35 | 359 | 1·24 | — | — | — |
| 1·0155 | 9·37 | 4·20 | + 3·3 | — | — | 2·4 | 365 | 1·26 | — | — | — |
| 1·4780 | 13·08 | 6·00 | + 2·35 | — | — | 3·35 | 380 | 1·31 | — | — | — |
| 1·9286 | 16·42 | 7·69 | + 1·35 | — | — | 4·35 | 382 | 1·32 | — | — | — |
| 2·5682 | 20·73 | 9·98 | 0·0 | — | — | 5·70 | 388 | 1·34 | — | — | — |
| 3·5576 | 26·60 | 13·32 | — 1·15 | — 1·65 | — 1·85 | 7·55 | 406 | 1·40 | 68·15 | 539 | 4·38 |
| 4·0808 | 30·03 | 14·98 | + 1·8 | „ | — 2·8 | 8·50 | 414 | 1·43 | 65·2 | 492 | 4·00 |
| 4·9236 | 33·40 | 17·54 | + 6·1 | „ | — 4·25 | 9·95 | 427 | 1·47 | 60·9 | 436 | 3·55 |
| 5·6628 | 36·58 | 19·65 | + 9·1 | — | — | — | — | — | 57·9 | 399 | 3·24 |
| 6·8284 | 41·02 | 22·78 | + 13·4 | — | — | — | — | — | 53·6 | 357 | 2·90 |

[1]) Kurvenblatt 9.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Nitrobenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | $g\%$ | $m\%$ | $t^0$ | $e^0$ | $\tau^0$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |

## Tabelle 2.

Zusatz von Tartrat zu 6·8018 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2·2449 | 24·81 | 12·28 | — 1·25 | — | — | 6·95 | 402 | 1·39 | — | — | — |
| 3·2480 | 32·32 | 16·84 | + 4·95 | — 1·65 | — 3·85 | 9·55 | 423 | 1·46 | 62·05 | 450 | 3·66 |
| 4·0350 | 37·23 | 20·10 | + 9·85 | „ | — 5·70 | 11·4 | 440 | 1·52 | 57·15 | 393 | 3·29 |
| 5·0276 | 42·50 | 23·86 | + 14·45 | „ | — | — | — | — | 52·55 | 343 | 2·79 |
| 5·7446 | 45·64 | 26·37 | + 19·2 | „ | — | — | — | — | 47·8 | 330 | 2·68 |

## Tabelle 3.

Zusatz von Tartrat zu 1·0310 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·2761 | 21·12 | 10·10 | — 0·5 | — | — | 6·2 | 357 | 1·23 | — | — | — |
| 0·3631 | 26·05 | 13·00 | — 1·65 | — 1·65 | — | 7·35 | 406 | 1·40 | 68·65 | 551 | 4·48 |
| 0·5093 | 33·06 | 17·35 | + 5·75 | „ | — 4·1 | 9·8 | 427 | 1·47 | 61·25 | 440 | 3·66 |
| 0·7863 | 43·27 | 24·44 | + 15·15 | „ | — | — | — | — | 51·85 | 337 | 2·74 |

## Tabelle 4.

Zusatz von Tartrat zu 0·9930 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0583 | 5·55 | 2·43 | + 4·3 | — | — | 1·4 | 355 | 1·22 | — | — | — |
| 0·1151 | 10·39 | 4·69 | + 3·0 | — | — | 2·7 | 363 | 1·25 | — | — | — |
| 0·2281 | 18·26 | 8·65 | + 0·8 | — | — | 4·9 | 397 | 1·37 | — | — | — |
| 0·3054 | 23·52 | 11·54 | — 0·85 | — | — | 6·55 | 397 | 1·37 | — | — | — |

## Tabelle 5.

Zusatz von Nitrat zu 0·8970 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·2040 | 18·53 | 8·80 | + 0·7 | — | — | 5·0 | 385 | 1·32 | — | — | — |
| 0·4107 | 31·41 | 16·26 | + 4·0 | — 1·65 | — 3·5 | 9·2 | 421 | 1·45 | 63·0 | 462 | 3·76 |
| 0·5254 | 36·94 | 19·90 | + 9·45 | „ | — | — | — | — | 57·55 | 395 | 3·21 |
| 0·6626 | 42·49 | 23·86 | + 14·45 | „ | — | — | — | — | 52·55 | 343 | 2·79 |
| 1·0083 | 52·92 | 32·28 | + 24·4 | „ | — | — | — | — | 42·6 | 278 | 2·26 |
| 1·3456 | 60·00 | 38·88 | + 30·4 | „ | — | — | — | — | 36·6 | 243 | 1·98 |
| 1·6691 | 65·04 | 44·14 | + 34·55 | „ | — | — | — | — | 32·45 | 221 | 1·80 |
| 2·0404 | 69·46 | 49·10 | + 37·8 | „ | — | — | — | — | 29·2 | 201 | 1·63 |

## Tabelle 6.

Zusatz von Tartrat zu 0·8362 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·5067 | 62·17 | 41·07 | + 32·25 | — | — | — | — | — | 34·75 | 213 | 1·73 |
| 1·9001 | 67·45 | 64·78 | + 36·3 | — | — | — | — | — | 30·7 | 191 | 1·55 |
| 2·9875 | 76·52 | 58·01 | + 43·0 | — 1·65 | — | — | — | — | 24·0 | 155 | 1·26 |
| 3·9949 | 81·33 | 64·89 | + 47·1 | — | — | — | — | — | 19·9 | 140 | 1·14 |
| 5·1545 | 84·90 | 70·45 | + 50·0 | — | — | — | — | — | 17·0 | 127 | 1·03 |
| 6·6075 | 87·81 | 75·45 | + 52·55 | — | — | — | — | — | 14·45 | 117 | 0·95 |

## Tabelle 7.

Zusatz von Tartrat zu 0·4050 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4·2877 | 91·37 | 81·79 | + 56·0 | — | — | — | — | — | 11·0 | 114 | 0·93 |
| 6·0484 | 93·72 | 86·36 | + 58·5 | — | — | — | — | — | 8·5 | 106 | 0·85 |
| 9·0256 | 95·71 | 90·43 | + 60·9 | — | — | — | — | — | 6·1 | 98·0 | 0·80 |
| 17·4097 | 97·73 | 94·80 | + 63·6 | — | — | — | — | — | 3·4 | 91·1 | 0·74 |

Tabelle 8.

Zusatz von Tartrat zu 1·2520 g Nitrobenzol.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Nitrobenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·5342 | 30·08 | 15·32 | + 2·35 | — 1·65 | — 3·0 | 8·7 | 415 | 1·43 | 64·65 | 483 | 3·93 |
| 0·7820 | 38·44 | 20·94 | + 10·85 | — | — | — | — | — | 56·15 | 380 | 3·09 |
| 1·1900 | 45·66 | 28·73 | + 20·4 | — | — | — | — | — | 46·66 | 301 | 2·45 |
| 1·6466 | 56·80 | 35·81 | + 27·85 | — | — | — | — | — | 39·15 | 265 | 2·15 |
| 2·3570 | 65·31 | 44·40 | + 34·75 | — | — | — | — | — | 32·25 | 219 | 1·78 |
| 3·6425 | 74·42 | 55·23 | + 41·35 | — | — | — | — | — | 25·65 | 179 | 1·46 |

Die Gefrierpunktskurve des Tartrats mit Nitrobenzol zeigt, dass in der festen Phase keine stabile Verbindung der beiden Komponenten statthat.

Die Werte der Überschmelzung sind für den linken Ast der Kurve ohne Impfen, für den rechten mit Impfen und ohne dieses durch die nachstehenden Werte gegeben:

| ohne Impfen | | | mit Impfen | |
|---|---|---|---|---|
| $a\,a_1$; | $b\,b_1$; | $c\,c_1$; | $b\,b_1$; | $c\,c_1$; |
| 0·4° | 3·5° | 0·3° | 0·2° | 0·1° |

Die Koeffizienten der Abweichung vom Raoult-van'tHoffschen Gesetz erreichen am eutektischen Punkt die Werte für:

Tartrat $x_1 = 1·40$; Nitrobenzol $x_2 = 4·48$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Diäthyldiacetyltartrat und *m*-Nitrotoluol[1]).

Tabelle 9.

Zusatz von Tartrat zu 1·5120 g *m*-Nitrotoluol.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | *m*-Nitrotoluol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0161 | 1·05 | 0·50 | + 15·85 | — | — | 0·25 | 289 | 0·99 | — | — | — |
| 0·0405 | 2·61 | 1·25 | 15·5 | — | — | 0·6 | 303 | 1·04 | — | — | — |
| 0·0683 | 4·32 | 2·09 | 15·1 | — | — | 1·0 | 306 | 1·06 | — | — | — |
| 0·1006 | 6·24 | 3·05 | 14·65 | — | — | 1·45 | 311 | 1·07 | — | — | — |
| 0·1324 | 8·05 | 3·97 | 14·25 | — | — | 1·85 | 321 | 1·11 | — | — | — |
| 0·1491 | 8·97 | 4·45 | 14·0 | — | — | 2·1 | 318 | 1·10 | — | — | — |
| 0·1730 | 10·27 | 5·13 | 13·7 | — | — | 2·4 | 323 | 1·11 | — | — | — |
| 0·2269 | 13·05 | 6·62 | 13·0 | — | — | 3·1 | 328 | 1·13 | — | — | — |
| 0·2610 | 14·72 | 7·54 | 12·6 | — | — | 3·5 | 334 | 1·15 | — | — | — |
| 0·3384 | 18·29 | 9·56 | 11·6 | — | — | 4·5 | 337 | 1·16 | — | — | — |
| 0·4380 | 22·46 | 12·04 | 10·45 | — | — | 5·65 | 348 | 1·20 | — | — | — |
| 0·5124 | 25·31 | 13·80 | 10·20 | + 9·85 | + 9·65 | 6·45 | 356 | 1·23 | 56·8 | 692 | 5·05 |
| 0·6204 | 30·00 | 16·24 | 12·40 | „ | 8·50 | 7·60 | 366 | 1·26 | 54·6 | 595 | 4·34 |
| 0·7014 | 31·70 | 17·98 | 14·0 | „ | 7·7 | 8·4 | 374 | 1·29 | 53·0 | 542 | 3·96 |
| 0·8910 | 37·08 | 21·78 | 17·8 | „ | — | — | — | — | 49·2 | 459 | 3·35 |
| 1·0130 | 40·12 | 24·04 | 20·2 | „ | — | — | — | — | 46·8 | 425 | 3·10 |
| 1·2280 | 44·82 | 27·73 | 24·6 | „ | — | — | — | — | 42·4 | 387 | 2·83 |
| 1·4330 | 48·66 | 30·93 | 27·9 | — | — | — | — | — | 39·1 | 359 | 2·62 |
| 1·9322 | 56·10 | 37·64 | 33·6 | — | — | — | — | — | 33·4 | 312 | 2·28 |
| 2·6376 | 63·56 | 45·18 | 38·2 | — | — | — | — | — | 28·8 | 265 | 1·93 |
| 3·5736 | 70·27 | 52·76 | 42·0 | — | — | — | — | — | 25·0 | 225 | 1·64 |
| 4·4698 | 74·72 | 58·27 | 44·35 | — | — | — | — | — | 22·65 | 199 | 1·45 |

[1]) Kurvenblatt 10.

Tabelle 10.

Zusatz von Tartrat zu 0·4312 g *m*-Nitrotoluol.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | *m*-Nitrotoluol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·8132 | 65·35 | 47·11 | 39·3 | — | — | — | — | — | 27·7 | 255 | 1·86 |
| 1·7608 | 80·33 | 65·86 | 47·9 | — | — | — | — | — | 19·1 | 171 | 1·25 |
| 2·4594 | 85·08 | 72·93 | 51·3 | — | — | — | — | — | 15·7 | 149 | 1·09 |
| 3·1908 | 88·10 | 77·76 | 53·5 | — | — | — | — | — | 13·5 | 133 | 0·97 |
| 4·1760 | 90·64 | 82·06 | 55·7 | — | — | — | — | — | 11·3 | 122 | 0·89 |
| 5·4195 | 92·27 | 84·94 | 57·2 | — | — | — | — | — | 9·8 | 108 | 0·79 |
| 7·2600 | 94·9 | 88·83 | 59·5 | — | — | — | — | — | 7·5 | 106 | 0·77 |
| 17·9085 | 97·65 | 95·15 | 63·7 | — | — | — | — | — | 3·3 | 97 | 0·71 |

Die Betrachtung der Gefrierpunktskurve der Gemische von Tartrat und *m*-Nitrotoluol lässt bei einer Konzentration von 60 bis 80 Mol.-% Tartrat eine ziemliche Einbuchtung erkennen, die von der Existenz einer stark dissociierten und sehr unbeständigen Verbindung der beiden Komponenten in der festen Phase herrühren kann. Wenn diese Verbindung wirklich vorhanden sein sollte, wären *m*-Nitrotoluol und Tartrat in den Molverhältnissen 2 : 3 oder 1 : 4 zusammengetreten.

Die Grössen der Überschmelzung sind:

| ohne Impfen: | | | mit Impfen: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $a\,a_1$ | $b\,b_1$ | $c\,c_1$; | $a\,a_1$ | $b\,b_1$ | $c\,c_1$ |
| 4·0° | 5·5° | 0·3° | 0·2° | 0·2° | 0·1° |

Am eutektischen Punkt haben die Koeffizienten $x_1$ und $x_2$ die Werte für:

Tartrat $x_1 = 1·23$
*m*-Nitrotoluol $x_2 = 5·05$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Diäthyldiacetyltartrat und Äthylenbromid[1]).

Tabelle 11.

Zusatz von Tartrat zu 2·8266 g Äthylenbromid.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Äthylenbromid | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·1532 | 5·14 | 3·39 | + 7·90 | — | — | 2·05 | 320 | 1·10 | — | — | — |
| 0·3836 | 11·95 | 8·08 | 5·1 | — | — | 4·85 | 334 | 1·15 | — | — | — |
| 0·8690 | 23·52 | 16·61 | 5·3 | + 1·95 | 0·0 | 9·95 | 365 | 1·26 | 61·7 | 704 | 3·75 |
| 1·1084 | 28·17 | 20·25 | 9·25 | — | — | — | — | — | 57·75 | 588 | 3·13 |
| 1·4248 | 33·51 | 24·61 | 14·05 | — | — | — | — | — | 52·85 | 501 | 2·67 |
| 1·7473 | 38·20 | 28·59 | 18·1 | — | — | — | — | — | 48·9 | 440 | 2·34 |
| 2·2661 | 44·49 | 34·18 | 23·6 | — | — | — | — | — | 43·4 | 383 | 2·04 |
| 2·8761 | 50·45 | 39·72 | 28·85 | — | — | — | — | — | 38·15 | 343 | 1·82 |
| 3·7141 | 56·78 | 45·97 | 34·2 | — | — | — | — | — | 32·8 | 309 | 1·64 |
| 4·6017 | 61·95 | 51·32 | 38·3 | — | — | — | — | — | 28·7 | 285 | 1·52 |
| 6·0010 | 67·98 | 57·89 | 42·4 | — | — | — | — | — | 24·6 | 249 | 1·32 |

[1]) Kurvenblatt 11.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Äthylenbromid | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | $g$% | $m$% | $t^0$ | $e^0$ | $\tau^0$ | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |

## Tabelle 12.

**Zusatz von Tartrat zu 1·9584 g Äthylenbromid.**

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1444 | 6·87 | 4·56 | + 7·2 | — | — | 2·75 | 322 | 1·11 | — | — | |
| 0·2930 | 13·01 | 8·83 | 4·65 | — | — | 5·30 | 336 | 1·16 | — | — | — |
| 0·3940 | 16·75 | 11·53 | 3·05 | — | — | 6·90 | 347 | 1·20 | — | — | — |
| 0·4674 | 19·26 | 13·39 | 1·95 | + 1·95 | — | 8·00 | 354 | 1·22 | 65·05 | 858 | 4·56 |
| 0·5150 | 20·82 | 14·55 | 3·05 | — | + 1·25 | 8·70 | 359 | 1·24 | 63·95 | 792 | 4·21 |
| 0·6308 | 24·36 | 17·26 | 6·05 | — | — 0·4 | 10·35 | 369 | 1·27 | 60·95 | 679 | 3·61 |
| 0·8106 | 30·02 | 21·14 | 10·15 | — | — | — | — | — | 56·85 | 566 | 3·02 |

## Tabelle 13.

**Zusatz von Tartrat zu 0·2816 g Äthylenbromid.**

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·2852 | 50·25 | 39·55 | + 28·75 | — | — | — | — | — | 38·25 | 344 | 1·83 |
| 0·8342 | 74·76 | 65·74 | 46·9 | — | — | — | — | — | 20·1 | 224 | 1·16 |
| 1·2634 | 81·77 | 74·40 | 52·0 | — | — | — | — | — | 15 | 198 | 1·05 |
| 1·8402 | 86·73 | 80·89 | 55·5 | — | — | — | — | — | 11·5 | 177 | 0·94 |
| 2·9636 | 91·32 | 87·21 | 59·0 | — | — | — | — | — | 8·0 | 158 | 0·84 |
| 4·1576 | 93·66 | 90·53 | 60·8 | — | — | — | — | — | 6·2 | 146 | 0·77 |
| 5·5446 | 95·17 | 92·73 | 62·1 | — | — | — | — | — | 4·9 | 138 | 0·73 |
| 11·8120 | 97·67 | 96·45 | 64·5 | — | — | — | — | — | 2·5 | 127 | 0·68 |

## Tabelle 14.

**Zusatz von Tartrat zu 1·1520 g Äthylenbromid.**

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0308 | 2·61 | 1·70 | + 8·9 | — | — | 1·05 | 316 | 1·09 | — | — | — |
| 0·0695 | 5·69 | 3·76 | 7·7 | — | — | 2·25 | 324 | 1·12 | — | — | — |
| 0·1203 | 9·45 | 6·33 | 6·15 | — | — | 3·80 | 329 | 1·15 | — | — | — |
| 0·1884 | 14·06 | 9·58 | 4·20 | — | — | 5·75 | 339 | 1·17 | — | — | — |
| 0·2896 | 20·09 | 14·00 | 2·55 | + 1·95 | + 1·55 | 8·40 | 404 | 1·39 | 64·45 | 822 | 4·37 |

Die Gefrierpunktskurve des Tartrats mit Äthylenbromid lässt nicht das Vorhandensein einer stabilen Verbindung der beiden in der festen Phase erkennen.

Die Überschmelzungen ergeben folgende Werte:

| ohne Impfen: | | | mit Impfen: | |
|---|---|---|---|---|
| $a\,a_1$ | $b\,b_1$ | $c\,c_1$; | $b\,b_1$ | $c\,c_1$ |
| 0·2° | 2·9° | 0·3° | 0·3° | 0·1° |

Am eutektischen Punkt erreichen die Koeffizienten der Abweichung vom Raoult-van 't Hoffschen Gesetz die Grössen, für:

| | |
|---|---|
| Tartrat | $x_1 = 1·22$ |
| Äthylenbromid | $x_2 = 4·56$ |

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Diäthyldiacetyltartrat und Phenol[1]).

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Phenol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| **Tabelle 15.** Zusatz von Tartrat zu 1·8688 g Phenol. | | | | | | | | | | | |
| 0·0590 | 3·06 | 1·01 | 39·3 | — | — | 0·7 | 334 | 1·15 | — | — | — |
| 0·1278 | 6·40 | 2·17 | 38·25 | — | — | 1·75 | 277 | 0·96 | — | — | — |
| 0·2318 | 11·03 | 3·87 | 36·1 | — | — | 3·9 | 235 | 0·81 | — | — | — |
| 0·3288 | 14·96 | 5·39 | 33·9 | — | — | 6·1 | 213 | 0·73 | — | — | — |
| 0·4437 | 19·19 | 7·15 | 31·1 | — | — | 8·9 | 197 | 0·68 | — | — | — |
| 0·5172 | 21·68 | 8·23 | 29·3 | — | — | 10·7 | 191 | 0·66 | — | — | — |
| 0·5892 | 23·97 | 9·27 | 27·4 | — | — | 12·6 | 185 | 0·64 | — | — | — |
| 0·7094 | 27·51 | 10·96 | 24·6 | — | — | 15·4 | 182 | 0·63 | — | — | — |
| 0·7734 | 30·02 | 11·83 | 23·0 | — | — | 17·0 | 180 | 0·62 | — | — | — |
| 0·8590 | 31·49 | 12·97 | 21·0 | — | — | 19·0 | 179 | 0·62 | — | — | — |
| 0·9424 | 33·52 | 14·05 | 18·6 | — | — | 21·4 | 174 | 0·60 | — | — | — |

**Tabelle 16.** Zusatz von Phenol zu 0·9604 g Tartrat.

| $\frac{gr}{\text{Phenol}}$ | Tartrat | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0203 | 97·93 | 93·88 | 62·7 | — | — | — | — | — | 4·3 | 65·5 | 0·70 |
| 0·0518 | 94·88 | 85·74 | 58·6 | — | — | — | — | — | 8·4 | 85·5 | 0·91 |
| 0·0764 | 92·63 | 80·30 | 55·7 | — | — | — | — | — | 11·3 | 93·8 | 1·00 |
| 0·1200 | 88·89 | 72·18 | 51 | — | — | — | — | — | 16·0 | 104·0 | 1·11 |
| 0·1712 | 84·87 | 64·52 | 46·2 | — | — | — | — | — | 20·8 | 119·5 | 1·27 |
| 0·2266 | 80·92 | 57·87 | 40·5 | — | — | — | — | — | 26·5 | 118·6 | 1·26 |
| 0·2948 | 76·51 | 51·36 | 31·9 | — | — | — | — | — | 35·1 | 116·5 | 1·24 |

**Tabelle 17.** Zusatz von Tartrat zu 1·4594 g Phenol.

| Tartrat | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·7737 | 34·65 | 14·67 | + 17·7 | — | — | 22·3 | 176 | 0·61 | — | — | — |
| 0·9483 | 39·39 | 17·40 | + 11·1 | — | — | 28·9 | 166 | 0·57 | — | — | — |
| 1·3460 | 47·98 | 23·02 | — 3·6 | — | — | 43·6 | 157 | 0·54 | — | — | — |
| 1·4735 | 50·24 | 24·66 | — 8·8 | — | — | 48·8 | 153 | 0·53 | — | — | — |
| 1·6429 | 52·96 | 26·73 | — 16·6 | — | — | 56·6 | 147 | 0·51 | — | — | — |
| 1·8213 | 55·52 | 28·80 | — 24·15 | — 24·15 | — | 64·15 | 144 | 0·50 | 91·15 | 97·3 | 1·05 |
| 1·9983 | 57·79 | 30·25 | — 17·4 | — | — | — | — | — | 84·4 | 115·8 | 1·23 |
| 2·2873 | 61·05 | 33·69 | — 4·6 | — | — | — | — | — | 71·6 | 118·7 | 1·26 |
| 2·5257 | 63·38 | 35·94 | + 3·2 | — | — | — | — | — | 63·8 | 120·6 | 1·28 |
| 2·6927 | 64·85 | 37·42 | + 7·8 | — | — | — | — | — | 59·2 | 121·9 | 1·30 |
| 3·2119 | 68·76 | 41·63 | + 17·25 | — | — | — | — | — | 49·75 | 121·7 | 1·30 |
| 4·0570 | 73·54 | 47·40 | + 27·25 | — | — | — | — | — | 39·75 | 120·5 | 1·28 |

[1]) Kurvenblatt 12.

Tabelle 18.

Zusatz von Phenol zu 2·0225 g Tartrat.

| Phenol | Tartrat | | | | | Tartrat | | | Phenol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·3654 | 84·70 | 64·21 | + 45·95 | — | — | — | — | — | 21·05 | 114·3 | 1·22 |
| 0·4902 | 80·49 | 57·22 | + 39·55 | — | — | — | — | — | 27·45 | 117·6 | 1·25 |
| 0·6604 | 75·39 | 49·82 | + 31·2 | — | — | — | — | — | 35·8 | 121·5 | 1·29 |
| 0·7584 | 72·72 | 46·36 | + 25·8 | — | — | — | — | — | 41·2 | 121·2 | 1·29 |
| 0·9476 | 68·09 | 40·89 | + 15·8 | — | — | — | — | — | 51·2 | 121·9 | 1·30 |
| 1·0820 | 65·15 | 37·73 | + 8·7 | — | — | — | — | — | 58·3 | 122·2 | 1·30 |
| 1·2350 | 62·09 | 34·68 | — 1·5 | — | — | — | — | — | 68·5 | 118·7 | 1·26 |
| 1·3954 | 59·21 | 31·97 | — 11·0 | — | — | — | — | — | 78·0 | 117·8 | 1·23 |

Die Erstarrungspunktskurve des Tartrats mit Phenol weist in der festen Phase auf die Abwesenheit einer beständigen Verbindung der beiden Komponenten hin.

Hier erreicht die Überschmelzung am eutektischen Punkt einen ganz besonders hohen Wert, wie die Zahl unter $b\,b_1$ zeigt.

| ohne Impfen | | | mit Impfen | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $a\,a_1$; | $b\,b_1$; | $c\,c_1$; | $a\,a_1$; | $b\,b_1$; | $c\,c_1$; |
| 0·25° | 16·0° | 0·3° | 0·05° | 0·2° | 0·1° |

Am eutektischen Punkt ergeben sich für:

Tartrat $x_1 = 0{\cdot}50$

Phenol $x_2 = 1{\cdot}05$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Diäthyldiacetyltartrat und Naphtalin[1]).

Tabelle 19.

Zusatz von Tartrat zu 1·3898 g Naphtalin.

| Tartrat | | | | | | Tartrat | | | Naphtalin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0224 | 1·59 | 0·71 | 79·65 | — | — | 0·45 | 247 | 0·85 | — | — | — |
| 0·0483 | 3·36 | 1·51 | 79·1 | — | — | 1·0 | 240 | 0·84 | — | — | — |
| 0·0736 | 5·03 | 2·28 | 78·6 | — | — | 1·5 | 244 | 0·84 | — | — | — |
| 0·1058 | 7·07 | 3·25 | 77·95 | — | — | 2·15 | 244 | 0·84 | — | — | — |
| 0·1500 | 9·74 | 4·55 | 77·05 | — | — | 3·05 | 244 | 0·84 | — | — | — |
| 0·2284 | 15·11 | 6·76 | 75·55 | — | — | 4·55 | 249 | 0·86 | — | — | — |
| 0·2864 | 17·09 | 8·34 | 75·2 | — | — | 4·9 | 268 | 0·92 | — | — | — |
| 0·3638 | 20·74 | 10·36 | 73·45 | — | — | 6·65 | 272 | 0·94 | — | — | — |
| 0·4364 | 23·90 | 12·17 | 72·25 | — | — | 7·85 | 276 | 0·96 | — | — | — |
| 0·5350 | 27·79 | 14·52 | 70·6 | — | — | 9·5 | 280 | 0·97 | — | — | — |
| 0·6800 | 32·82 | 17·74 | 68·45 | — | — | 11·65 | 290 | 1·00 | — | — | — |
| 0·8256 | 37·27 | 20·77 | 66·4 | — | — | 13·7 | 299 | 1·03 | — | — | — |
| 1·0518 | 43·08 | 25·04 | 62·5 | — | — | 17·6 | 334 | 1·15 | — | — | — |
| 1·4092 | 50·35 | 30·92 | 59·5 | — | — | 21·6 | 340 | 1·18 | — | — | — |
| 1·7134 | 55·21 | 35·24 | 56·3 | — | — | 23·8 | 357 | 1·23 | — | — | — |
| 2·0000 | 59·00 | 38·84 | 53·3 | — | — | 26·7 | 371 | 1·28 | — | — | — |
| 2·3162 | 62·50 | 42·38 | 50·4 | — | — | 29·6 | 387 | 1·34 | — | — | — |

[1]) Kurvenblatt 13.

Tabelle 20.

Zusatz von Naphtalin zu 1·9400 g Tartrat.

| Naphtalin | Tartrat | | | | | Tartrat | | | Naphtalin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t^0$ | $e^0$ | $\tau^0$ | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0248 | 98·74 | 97·18 | 65·4 | — | — | — | — | — | 1·6 | 106 | 0·83 |
| 0·0520 | 97·39 | 94·28 | 64·0 | — | — | — | — | — | 3·0 | 132 | 1·03 |
| 0·0986 | 95·16 | 89·67 | 61·9 | — | — | — | — | — | 5·1 | 133 | 1·04 |
| 0·1406 | 93·24 | 85·90 | 60·15 | — | — | — | — | — | 6·85 | 141 | 1·10 |
| 0·2036 | 90·49 | 80·78 | 57·75 | — | — | — | — | — | 9·25 | 151 | 1·18 |
| 0·3082 | 86·29 | 73·53 | 54·35 | — | — | — | — | — | 12·65 | 167 | 1·31 |
| 0·4420 | 81·44 | 65·95 | 50·65 | — | — | — | — | — | 16·35 | 186 | 1·45 |
| 0·5982 | 76·43 | 58·88 | 47·3 | — | — | — | — | — | 19·7 | 209 | 1·63 |
| 0·7382 | 72·44 | 53·70 | 44·8 | — | — | — | — | — | 22·2 | 228 | 1·78 |
| 0·8622 | 69·23 | 49·83 | 43·25 | 43·0 | — | 36·85 | 421 | 1·45 | 24·0 | 247 | 1·93 |
| 0·9836 | 66·36 | 46·54 | 46·65 | — | — | 33·45 | 407 | 1·40 | — | — | — |
| 1·1972 | 61·84 | 41·70 | 51·00 | — | — | 29·10 | 384 | 1·32 | — | — | — |

Auch die Gefrierpunktskurve des Tartrats mit Naphtalin lässt nicht die Existenz einer beständigen Verbindung der beiden Komponenten in der festen Phase erkennen, der Verlauf dieser Kurve ist ein ganz normaler.

Die Überschmelzungskurve von der Form der Fig. 3 hat als Parameter:

| ohne Impfen | | | | | mit Impfen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a\,a_1$; | $d\,d_1$; | $b\,b_1$; | $e\,e_1$; | $c\,c_1$; | $a\,a_1$; | $d\,d_1$; | $b\,b_1$; | $e\,e_1$; | $c\,c_1$; |
| 0·05° | 1·5° | 2·1° | 1·9° | 0·3° | 0·0° | 0·1° | 0·2° | 0·2° | 0·1° |

In der Nähe des eutektischen Punktes hat man für:

Tartrat $x_1 = 1·45$
Naphtalin $x_2 = 1·93$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Menthol und Nitrobenzol[1]).

Tabelle 21.

Zusatz von Menthol zu 2·0525 g Nitrobenzol.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Nitrobenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t^0$ | $e^0$ | $\tau^0$ | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0093 | 0·45 | 0·36 | 5·45 | — | — | 0·25 | 128 | 0·82 | — | — | — |
| 0·0287 | 1·38 | 1·09 | 5·0 | — | — | 0·7 | 141 | 0·90 | — | — | — |
| 0·0536 | 2·55 | 2·02 | 4·5 | — | — | 1·2 | 154 | 0·99 | — | — | — |
| 0·0833 | 3·90 | 3·10 | 4·0 | — | — | 1·7 | 169 | 1·08 | — | — | — |
| 0·1289 | 5·91 | 4·72 | 3·35 | — | — | 2·35 | 189 | 1·21 | — | — | — |
| 0·1738 | 7·81 | 6·26 | 2·85 | — | — | 2·85 | 210 | 1·35 | — | — | — |
| 0·2101 | 9·29 | 7·47 | 2·65 | — | — | 3·05 | 237 | 1·52 | — | — | — |
| 0·2506 | 10·88 | 8·78 | 4·65 | 2·60 | 2·45 | 3·25 | 266 | 1·70 | 37·35 | 2719 | 22·11 |
| 0·3119 | 13·19 | 10·70 | 8·25 | „ | 2·2 | 3·5 | 307 | 1·97 | 33·75 | 2418 | 19·66 |
| 0·3556 | 14·77 | 12·01 | 10·15 | „ | 2·1 | 3·6 | 340 | 2·18 | 31·85 | 2247 | 18·27 |

[1]) Kurvenblatt 14.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Nitrobenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·4043 | 16·46 | 13·43 | 12·15 | — | — | — | — | — | 29·85 | 2085 | 16·95 |
| 0·4811 | 18·99 | 15·59 | 14·5 | — | — | — | — | — | 27·5 | 1924 | 15·64 |
| 0·5833 | 22·13 | 18·30 | 16·2 | — | — | — | — | — | 25·8 | 1691 | 13·75 |
| 0·6379 | 23·71 | 19·67 | 17·5 | — | — | — | — | — | 24·5 | 1629 | 13·24 |
| 0·7412 | 26·53 | 22·15 | 18·8 | — | — | — | — | — | 23·2 | 1480 | 12·03 |
| 0·8576 | 30·09 | 24·77 | 20·2 | — | — | — | — | — | 21·8 | 1361 | 11·06 |
| 0·9433 | 31·49 | 26·59 | 20·65 | — | — | — | — | — | 21·35 | 1264 | 10·28 |
| 1·1128 | 35·15 | 29·94 | 22·0 | — | — | — | — | — | 20·0 | 1144 | 9·30 |
| 1·2614 | 38·06 | 33·63 | 22·8 | — | — | — | — | — | 19·2 | 1051 | 8·55 |
| 1·6483 | 44·53 | 38·76 | 23·8 | — | — | — | — | — | 18·2 | 850 | 6·91 |
| 2·0135 | 49·52 | 43·60 | 24·8 | — | — | — | — | — | 17·2 | 735 | 5·98 |
| 2·4353 | 54·26 | 48·32 | 25·7 | — | — | — | — | — | 16·3 | 641 | 5·21 |
| 2·9187 | 58·71 | 52·84 | 26·5 | — | — | — | — | — | 15·5 | 563 | 4·58 |

Tabelle 22.

Zusatz von Menthol zu 0·8226 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·4544 | 35·58 | 30·33 | 22·0 | — | — | — | — | — | 20·0 | 1122 | 9·12 |
| 0·5743 | 41·11 | 35·49 | 23·25 | — | — | — | — | — | 18·75 | 947 | 7·70 |
| 0·8111 | 46·48 | 43·72 | 24·85 | — | — | — | — | — | 17·15 | 733 | 5·96 |
| 1·0852 | 56·88 | 50·97 | 26·10 | — | — | — | — | — | 15·9 | 591 | 4·81 |
| 1·4676 | 64·08 | 58·42 | 27·4 | — | — | — | — | — | 14·6 | 476 | 3·87 |
| 1·8567 | 69·30 | 64·00 | 28·3 | — | — | — | — | — | 13·7 | 401 | 3·26 |
| 2·3011 | 73·67 | 68·80 | 29·5 | — | — | — | — | — | 12·5 | 355 | 2·89 |
| 3·1062 | 79·06 | 74·85 | 31·0 | — | — | — | — | — | 11·0 | 299 | 2·43 |

Tabelle 23.

Zusatz von Menthol zu 0·4447 g Nitrobenzol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·1460 | 72·04 | 67·00 | 28·9 | — | — | — | — | — | 13·1 | 367 | 2·98 |
| 1·4336 | 76·32 | 71·76 | 30·3 | — | — | — | — | — | 11·7 | 329 | 2·68 |
| 1·9878 | 81·72 | 78·89 | 31·85 | — | — | — | — | — | 10·15 | 273 | 2·22 |
| 2·4172 | 84·46 | 81·07 | 32·75 | — | — | — | — | — | 9·25 | 247 | 2·01 |
| 3·0362 | 86·22 | 84·33 | 33·9 | — | — | — | — | — | 8·1 | 224 | 1·82 |
| 3·5267 | 88·80 | 86·20 | 34·3 | — | — | — | — | — | 7·7 | 203 | 1·65 |
| 4·4669 | 90·95 | 88·79 | 35·2 | — | — | — | — | — | 6·8 | 182 | 1·48 |
| 5·5894 | 92·63 | 90·83 | 36·7 | — | — | — | — | — | 5·3 | 186 | 1·51 |
| 7·7912 | 94·60 | 93·25 | 39·6 | — | — | — | — | — | 3·4 | 208 | 1·69 |
| 15·7770 | 97·26 | 96·43 | 40·3 | — | — | — | — | — | 1·7 | 206 | 1·67 |

Die Gefrierpunktskurve der Gemische von Nitrobenzol und Menthol zeigt bei etwa fünf Molprozenten und zwischen 50 und 90 Molprozenten an Menthol Einbuchtungen, nach welchen man bei diesen Konzentrationen auf in der festen Phase vorhandene, jedoch sehr stark dissociierte und unbeständige Verbindungen der beiden Körper schliessen könnte.

Die Überschmelzungskurve hat die Parameter:

| ohne Impfen | | | mit Impfen | |
|---|---|---|---|---|
| $aa_1$; | $bb_1$ | $cc_1$; | $bb_1$ | $cc_1$; |
| 4·0° | 5·3° | 0·4° | 0·25° | 0·1° |

Am eutektischen Punkt ist die Abweichung vom Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung für:

Menthol $x_1 = 1·70$
Nitrobenzol $x_2 = 22·1$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Menthol und Naphtalin[1]).

| Naphtalin | Menthol | | | | | Menthol | | | Naphtalin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| **Tabelle 24.** | | | | | | | | | | | |
| **Zusatz von Naphtalin zu 1·3928 g Menthol.** | | | | | | | | | | | |
| 0·0143 | 98·98 | 98·76 | 41.15 | — | — | — | — | — | 0·85 | 150 | 1·17 |
| 0·0553 | 96·18 | 95·38 | 38·8 | — | — | — | — | — | 3·2 | 154 | 1·20 |
| 0·1343 | 91·21 | 89·48 | 35·05 | — | — | — | — | — | 6·95 | 172 | 1·34 |
| 0·1819 | 88·45 | 86·26 | 33·25 | — | — | — | — | — | 8·75 | 185 | 1·44 |
| 0·2809 | 83·22 | 80·26 | 35·1 | — | — | 45·0 | 749 | 4·80 | — | — | — |
| 0·4425 | 75·89 | 72·08 | 42·75 | — | — | 37·35 | 573 | 3·60 | — | — | — |
| 0·5243 | 72·65 | 68·54 | 46·5 | — | — | 33·6 | 538 | 3·45 | — | — | — |
| 0·6235 | 69·08 | 64·69 | 49·6 | — | — | 30·5 | 498 | 3·19 | — | — | — |
| 0·7169 | 66·02 | 61·43 | 51·9 | — | — | 28·2 | 469 | 3·00 | — | — | — |
| 0·8733 | 61·46 | 56·67 | 54·7 | — | — | 25·4 | 427 | 2·74 | — | — | — |
| 1·0333 | 57·41 | 52·50 | 56·6 | — | — | 23·5 | 390 | 2·50 | — | — | — |
| 1·2357 | 52·99 | 48·04 | 58·55 | — | — | 21·55 | 356 | 2·28 | — | — | — |
| 1·4918 | 48·28 | 43·37 | 60·65 | — | — | 19·45 | 326 | 2·09 | — | — | — |
| 1·6744 | 45·41 | 40·56 | 61·9 | — | — | 18·2 | 311 | 1·99 | — | — | — |
| 1·8573 | 42·86 | 38·08 | 63 | — | — | 17·1 | 298 | 1·91 | — | — | — |
| **Tabelle 25.** | | | | | | | | | | | |
| **Zusatz von Naphtalin zu 1·0108 g Menthol.** | | | | | | | | | | | |
| 0·0268 | 97·42 | 96·88 | 39·85 | — | — | — | — | — | 2·15 | 153 | 1·20 |
| 0·8482 | 95·45 | 94·51 | 38·25 | — | — | — | — | — | 3·75 | 158 | 1·23 |
| 0·0782 | 92·82 | 91·38 | 36·25 | — | — | — | — | — | 5·75 | 167 | 1·31 |
| 0·0978 | 91·18 | 89·45 | 35·05 | — | — | — | — | — | 6·95 | 173 | 1·35 |
| 0·1484 | 87·19 | 84·82 | 32·5 | 31·7 | — | — | — | — | 9·5 | 192 | 1·50 |
| 0·1742 | 85·30 | 82·63 | 32·5 | | — | 47·6 | 829 | 5.31 | — | — | — |
| 0·2036 | 83·24 | 80·28 | 35·1 | — | — | 45·0 | 750 | 4·80 | — | — | — |
| **Tabelle 26.** | | | | | | | | | | | |
| **Zusatz von Menthol zu 1·5848 g Naphtalin.** | | | | | | | | | | | |
| Menthol | | | | | | Menthol | | | Naphtalin | | |
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1^0$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_1^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0236 | 1·47 | 1·21 | 79·5 | — | — | 0·6 | 169 | 1·08 | — | — | — |
| 0·0578 | 3·52 | 2·98 | 78·6 | — | — | 1·5 | 165 | 1·06 | — | — | — |
| 0·1206 | 7·07 | 5·87 | 77·15 | — | — | 2·95 | 175 | 1·12 | — | — | — |
| 0·1974 | 11·08 | 9·27 | 75·5 | — | — | 4·6 | 184 | 1·18 | — | — | — |
| 0·2890 | 15·42 | 13·01 | 73·75 | — | — | 6·35 | 195 | 1·25 | — | — | — |
| 0·4350 | 21·54 | 18·38 | 71·3 | — | — | 8·8 | 212 | 1·36 | — | — | — |
| 0·6138 | 27·92 | 24·11 | 68·8 | — | — | 11·3 | 233 | 1·49 | — | — | — |
| 0·7604 | 32·42 | 28·24 | 67·05 | — | — | 13·05 | 250 | 1·60 | — | — | — |
| 0·9670 | 37·90 | 33·35 | 64·9 | — | — | 15·2 | 273 | 1·75 | — | — | — |
| 1·1371 | 41·89 | 37·15 | 63·3 | — | — | 16·8 | 290 | 1.86 | — | — | — |
| 1·3394 | 45·80 | 40·94 | 61·7 | — | — | 18·4 | 312 | 2·00 | — | — | — |
| 1·5890 | 50·07 | 45·12 | 59·9 | — | — | 20·2 | 338 | 2·17 | — | — | — |
| 1·7748 | 52·83 | 47·87 | 58·9 | — | — | 21·5 | 354 | 2·27 | — | — | — |

[1]) Kurvenblatt 15.

Aus dem Verlauf der Gefrierpunktskurven von Menthol mit Naphtalin lässt sich das Vorhandensein einer stabilen Verbindung in der festen Phase nicht ersehen.

Die Überschmelzungskurve von der Form der Fig. 3 hat nachstehende Parameter:

| ohne Impfen | | | | | mit Impfen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $aa_1$ | $dd_1$ | $bb_1$ | $ee_1$ | $cc_1$; | $aa_1$ | $dd_1$ | $bb_1$ | $ee_1$ | $cc_1$; |
| 0·1° | 0·6° | 0·7° | 0·3° | 0·4° | 0·0° | 0·2° | 0·2° | 0·2° | 0·1° |

Nahe am eutektischen Punkt sind die Koeffizienten für:

Menthol $x_1 = 5{\cdot}31$

Naphtalin $x_2 = 1{\cdot}50$

Gefrierpunktskurve der Gemische von Menthol und Anethol[1]).

Tabelle 27.

Zusatz von Menthol zu 1·5378 g Anethol.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Anethol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $t°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1$ | $M_1^0$ | $x_1$ | $\Delta t_2^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0086 | 0·58 | 0·55 | 21·05 | — | — | 0·25 | 141 | 0·90 | — | — | — |
| 0·0290 | 2·06 | 1·95 | 20·45 | — | — | 0·85 | 140 | 0·90 | — | — | — |
| 00466 | 3·05 | 2·77 | 20·1 | — | — | 1·20 | 159 | 1·02 | — | — | — |
| 0·0770 | 4·94 | 4·70 | 19·35 | — | — | 1·95 | 162 | 1·04 | — | — | — |
| 01062 | 6·69 | 6·37 | 18·85 | — | — | 2·45 | 178 | 1·14 | — | — | — |
| 0·1278 | 7·94 | 7·57 | 18·4 | — | — | 2·9 | 181 | 1·16 | — | — | — |
| 0·1560 | 9·53 | 9·10 | 18·0 | — | — | 3·3 | 194 | 1·24 | — | — | — |
| 0·2082 | 12·33 | 11·77 | 17·25 | — | — | 4·05 | 211 | 1·35 | — | — | — |
| 0·2554 | 15·60 | 14·06 | 16·7 | — | — | 4·6 | 228 | 1·46 | — | — | — |
| 0·3358 | 18·48 | 17·70 | 16·0 | — | — | 5·3 | 260 | 1·67 | — | — | — |
| 0·4088 | 21·63 | 20·75 | 15·45 | — | — | 5·85 | 286 | 1·83 | — | — | — |
| 0·4642 | 23·87 | 22·92 | 15·05 | — | — | 6·25 | 304 | 1·95 | — | — | — |
| 0·6192 | 30·01 | 28·40 | 14·35 | — | — | 6·95 | 365 | 2·34 | — | — | — |
| 0·8258 | 35·80 | 34·59 | 13·9 | 13·9 | — | 7·4 | 513 | 3·29 | 28·1 | 821 | 5·54 |
| 1·0576 | 41·66 | 40·38 | 16·5 | — | — | — | — | — | 25·5 | 707 | 4·77 |
| 1·3526 | 47·74 | 46·41 | 18·8 | — | — | — | — | — | 23·2 | 608 | 4·11 |
| 1·6938 | 53·35 | 52·03 | 20·75 | — | — | — | — | — | 21·25 | 530 | 3·58 |
| 2·1172 | 58·84 | 57·55 | 22·8 | — | — | — | — | — | 19·2 | 469 | 3·17 |
| 2·5364 | 63·14 | 61·89 | 24·35 | — | — | — | — | — | 17·65 | 426 | 2·88 |
| 3·0364 | 67·22 | 66·04 | 25·9 | — | — | — | — | — | 16·1 | 390 | 2·63 |

Tabelle 28.

Zusatz von Menthol zu 0·8633 g Anethol.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·4722 | 35·36 | 34·16 | 13·9 | 13·9 | — | 7·4 | 466 | 2·98 | 28·1 | 807 | 5·45 |
| 0·5228 | 36·48 | 36·46 | 14·8 | — | — | — | — | — | 27·2 | 753 | 5·09 |
| 0·5622 | 39·44 | 38·18 | 15·55 | — | — | — | — | — | 26·45 | 720 | 4·86 |
| 0·6007 | 41·03 | 39·76 | 16·25 | — | — | — | — | — | 25·75 | 692 | 4·67 |
| 0·6574 | 43·23 | 41·94 | 17·2 | — | — | — | — | — | 24·8 | 657 | 4·44 |
| 0·7516 | 46·54 | 45·23 | 18·3 | — | — | — | — | — | 23·7 | 601 | 4·06 |
| 0·9202 | 51·60 | 50·27 | 20·15 | — | — | — | — | — | 21·85 | 520 | 3·51 |
| 1·0719 | 55·39 | 54·08 | 21·5 | — | — | — | — | — | 20·5 | 487 | 3·29 |
| 1·2599 | 59·34 | 58·05 | 23·0 | — | — | — | — | — | 19·0 | 448 | 3·03 |
| 1·5804 | 64·67 | 63·45 | 24·95 | — | — | — | — | — | 17·05 | 397 | 2·68 |
| 1·8193 | 67·82 | 66·65 | 26·15 | — | — | — | — | — | 15·85 | 371 | 2·51 |

[1]) Kurvenblatt 16.

Tabelle 29.

Zusatz von Menthol zu 0·5433 g Anethol.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Anethol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *t*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1$ | $M_1^0$ | $x_1$ | $\Delta t_1^0$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·4192 | 43·55 | 42·25 | 17·35 | — | — | — | — | — | 24·65 | 652 | 4·40 |
| 0·6415 | 54·15 | 52·83 | 21·05 | — | — | — | — | — | 20·95 | 501 | 3·38 |
| 0·8597 | 61·28 | 60·01 | 23·7 | — | — | — | — | — | 18·3 | 428 | 2·89 |
| 1·0107 | 65·02 | 63·20 | 24·85 | — | — | — | — | — | 17·15 | 389 | 2·63 |
| 1·4096 | 72·17 | 71·10 | 27·70 | — | — | — | — | — | 14·5 | 330 | 2·23 |
| 1·4959 | 73·36 | 72·31 | 28·2 | — | — | — | — | — | 13·8 | 326 | 2·20 |
| 1·8975 | 77·74 | 76·81 | 30·1 | — | — | — | — | — | 11·9 | 298 | 2·01 |
| 2·3620 | 81·30 | 80·48 | 31·8 | — | — | — | — | — | 10·02 | 234 | 1·58 |
| 2·6014 | 82·72 | 81·95 | 32·5 | — | — | — | — | — | 9·5 | 273 | 1·84 |
| 3·0015 | 84·67 | 83·97 | 33·55 | — | — | — | — | — | 8·45 | 266 | 1·80 |
| 3·4282 | 86·32 | 85·68 | 34·5 | — | — | — | — | — | 7·5 | 262 | 1·77 |
| 3·9371 | 87·87 | 87·30 | 35·3 | — | — | — | — | — | 6·7 | 255 | 1·72 |
| 4·5534 | 89·34 | 88·83 | 36·05 | — | — | — | — | — | 5·95 | 249 | 1·68 |
| 5·8420 | 91·49 | 91·07 | 37·3 | — | — | — | — | — | 4·7 | 245 | 1·66 |
| 7·6844 | 93·40 | 93·06 | 38·3 | — | — | — | — | — | 3·7 | 237 | 1·60 |
| 10·5617 | 95·11 | 94·86 | 39·25 | — | — | — | — | — | 2·75 | 232 | 1·57 |
| 18·8428 | 97·19 | 97·05 | 40·4 | — | — | — | — | — | 1·6 | 223 | 1·51 |

Die Gefrierpunktskurve von Menthol mit Anethol zeigt auf beiden Ästen Einbuchtungen, nach welchen man in jenen Konzentrationen in der festen Phase stark dissociierte und unbeständige Verbindungen der beiden Komponenten annehmen könnte. Diese ständen in den Molverhältnissen Menthol : Anethol wie: 1 : 9 und 2 : 3.

Die Überschmelzungskurve liegt auf den Parametern:

| Ohne Impfen | | | Mit Impfen | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $aa_1$ | $bb_1$ | $cc_1$ | $aa_1$ | $bb_1$ | $cc_1$ |
| 0·5° | 0·8° | 0·4° | 0·2° | 0·2° | 0·1° |

Am eutektischen Punkt sind die Koeffizienten für:

Menthol $x_1 = 3{\cdot}29$

Anethol $x_2 = 5{\cdot}54$

## Gefrierpunktskurve der Gemische von Menthol und Methylurethan[1]).

Tabelle 30.

Zusatz von Menthol zu 2·5961 g Methylurethan.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Methylurethan | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | *A*° | *e*° | *τ*° | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0107 | 0·41 | 0·16 | 53·9 | — | — | 0·1 | 200 | 1·28 | — | — | — |
| 0·0231 | 0·88 | 0·43 | 53·75 | — | — | 0·25 | 173 | 1·11 | — | — | — |
| 0·0519 | 1·96 | 0·94 | 53·5 | — | — | 0·5 | 194 | 1·24 | — | — | — |
| 0·0752 | 2·82 | 1·37 | 53·25 | — | — | 0·75 | 187 | 1·20 | — | — | — |
| 0·1081 | 4·00 | 1·96 | 52·9 | — | — | 1·1 | 184 | 1·18 | — | — | — |
| 0·1612 | 5·85 | 2·90 | 52·5 | — | — | 1·5 | 201 | 1·29 | — | — | — |

[1]) Kurvenblatt 17.

| Menthol | | | | | | Menthol | | | Methylurethan | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $A°$ | $e°$ | $\tau°$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·2266 | 8·03 | 4·02 | 51·9 | — | — | 2·1 | 202 | 1·29 | — | — | — |
| 0·3320 | 11·34 | 5·78 | 51·25 | — | — | 2·75 | 226 | 1·44 | — | — | — |
| 0·4313 | 14·25 | 7·39 | 50·7 | — | — | 3·3 | 244 | 1·57 | — | — | — |
| 0·5361 | 17·12 | 9·02 | 50·2 | — | — | 3·8 | 264 | 1·69 | — | — | — |
| 0·6896 | 20·99 | 11·39 | 49·75 | — | — | 4·25 | 303 | 1·94 | — | — | — |
| 0·9267 | 26·30 | 14·62 | 49·15 | — | — | 4·85 | 357 | 2·29 | — | — | — |
| 1·3193 | 33·70 | 19·63 | 48·4 | — | — | 5·6 | 440 | 2·82 | — | — | — |
| 1·5286 | 37·06 | 22·06 | 48·2 | — | — | 5·8 | 492 | 3·15 | — | — | — |
| 1·9009 | 42·37 | 26·03 | 47·7 | — | — | 6·3 | 564 | 3·61 | — | — | — |
| 2·2636 | 46·58 | 30·05 | 47·25 | — | — | 6·75 | 627 | 4·01 | — | — | — |
| 2·7937 | 51·83 | 34·09 | 46·6 | — | — | 7·4 | 705 | 4·52 | — | — | — |
| 3·2604 | 55·67 | 37·64 | 46·1 | — | — | 7·9 | 771 | 4·94 | — | — | — |
| 3·9765 | 60·50 | 42·41 | 45·2 | — | — | 8·8 | 844 | 5·41 | — | — | — |
| 5·0670 | 66·12 | 48·40 | 44·2 | — | — | 9·8 | 966 | 6·19 | — | — | — |

## Tabelle 31.

Zusatz von Methylurethan zu 1·7330 *g* Menthol.

| Methyl-urethan | Menthol | | | | | Menthol | | | Methylurethan | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *gr* | *g*% | *m*% | $A°$ | $e°$ | $\tau$ | $\Delta t_1$ | $M_1$ | $x_1$ | $\Delta t_2$ | $M_2$ | $x_2$ |
| 0·0132 | 99·24 | 98·44 | 41·05 | — | — | — | — | — | 0·95 | 99 | 1·33 |
| 0·0284 | 98·39 | 96·70 | 40·15 | — | — | — | — | — | 1·85 | 110 | 1·47 |
| 0·0417 | 97·65 | 95·23 | 39·35 | — | — | — | — | — | 2·65 | 113 | 1·51 |
| 0·0640 | 97·15 | 94·25 | 38·8 | — | — | — | — | — | 3·2 | 143 | 1·91 |
| 0·0844 | 95·36 | 92·55 | 37·95 | — | — | — | — | — | 4·05 | 150 | 2·00 |
| 0·0905 | 95·03 | 90·20 | 36·75 | — | — | — | — | — | 5·25 | 123 | 1·64 |
| 0·1000 | 94·54 | 89·28 | 36·2 | — | — | — | — | — | 5·8 | 123 | 1·64 |
| 0·1292 | 93·06 | 86·57 | 34·95 | — | — | — | — | — | 7·05 | 131 | 1·75 |
| 0·1490 | 92·08 | 84·83 | 34·15 | — | — | — | — | — | 7·85 | 136 | 1·81 |
| 0·1720 | 90·97 | 82·88 | 33·25 | 32·15 | — | — | — | — | 8·75 | 141 | 1·88 |
| 0·2206 | 88·71 | 79·06 | 32·65 | — | — | 21·35 | 1785 | 11·43 | — | — | — |
| 0·2835 | 85·94 | 74·61 | 35·15 | — | — | 18·85 | 1573 | 10·07 | — | — | — |
| 0·3274 | 84·11 | 71·78 | 36·4 | — | — | 17·6 | 1459 | 9·34 | — | — | — |
| 0·4096 | 80·88 | 67·04 | 38·55 | — | — | 15·45 | 1328 | 8·51 | — | — | — |
| 0·4883 | 78·02 | 63·04 | 40·15 | — | — | 13·85 | 1243 | 7·96 | — | — | — |
| 0·5574 | 75·66 | 59·91 | 41·3 | — | — | 12·7 | 1187 | 7·60 | — | — | — |
| 0·6927 | 71·44 | 54·60 | 42·9 | — | — | 11·1 | 1093 | 7·00 | — | — | — |
| 0·8223 | 67·82 | 50·32 | 43·85 | — | — | 10·15 | 1007 | 6·45 | — | — | — |
| 1·1265 | 60·60 | 42·51 | 45·2 | — | — | 8·8 | 848 | 5·43 | — | — | |

Die Gefrierpunktskurve von Menthol und Methylurethan lässt infolge der Einbuchtung des linken Astes das Vorhandensein einer sehr stark dissociierten, unbeständigen Verbindung der beiden Komponenten in der festen Phase vermuten, bei der Menthol und Methylurethan im Molverhältnis 1 : 9 bis 3 : 7 stünden.

Auch hier hat die Überschmelzungskurve die Form der Fig. 3 und besitzt die Parameter:

| Ohne Impfen | | | | | Mit Impfen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $aa_1$ | $dd_1$ | $bb_1$ | $ee_1$ | $cc_1$ | $aa_1$ | $dd_1$ | $bb_1$ | $ee_1$ | $cc_1$ |
| 0·2° | 0·6° | 0·9° | 0·5° | 0·4° | 0·0° | 0·2° | 0·2° | 0·25° | 0·1° |

Die Koeffizienten der Abweichung vom Raoult- van 't Hoffschen Gesetz sind nahe am eutektischen Punkt für:

| | |
|---|---|
| Menthol | $x_1 = 11{\cdot}43$ |
| Methylurethan | $x_2 = 1{\cdot}88$ |

**Betrachtung der Resultate der Gefrierpunktskurven.**

Obgleich wir nach jeder Versuchsreihe die sich ergebenden Folgerungen angeführt haben, ist es angezeigt, sie kurz zu resumieren.

Die Kurven des Tartrats mit den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen im allgemeinen einen normalen Verlauf und sagen mit Ausnahme der Kurve des Metanitrotoluols, wo die Existenz einer sehr unbeständigen und stark dissociierten Verbindung möglich erscheint, nichts über das Vorhandensein beständiger Verbindungen in der festen Phase der jeweiligen zwei Komponenten.

Die Gefrierpunktskurven des Menthols zeigen den normalen Charakter nicht im selben Grad. Wenn sie indessen auch nicht das Bestehen stabiler Verbindungen des Menthols in der festen Phase anzeigen, lassen sie doch in einigen Fällen leichte Einbiegungen erkennen, auf Grund deren man die Existenz stark dissociierter und sehr unbeständiger Verbindungen zwischen den zwei Komponenten in der festen Phase vermuten, jedoch nicht in sicherer Form entscheiden kann. Die Werte der Einbiegungen weichen tatsächlich vom kontinuierlichen Verlauf so wenig ab, dass sie wenig von den möglichen Versuchsfehlern differieren und eventuell in der Bildung isomorpher Kristalle begründet sein können.

In einer Arbeit über Gefrierpunkte binärer Gemenge sagt Dahms[1]), dass Menthol in zwei Modifikationen existiere, einer stabilen und einer instabilen. Wir hatten Gelegenheit, ähnliche Erscheinungen zu beobachten wie Dahms, und wendeten deshalb auch das Impfen zum Einleiten der Kristallisation an. Dabei führten wir also die beständige Modifikation des Menthols ein, welche die Anomalien verschwinden und die stabile Form des Menthols leichter entstehen liess, als dies ohne Impfen der Fall gewesen wäre. Da unsere polarimetrischen Messungen für jede Lösung gleicher Konzentration von Menthol in einem Lösungsmittel stets dieselben Werte gaben, können wir folgern, dass in diesen Lösungen das Drehungsvermögen beider Modifikationen dasselbe ist, und sie sich also verhalten, als ob bloss eine vorhanden wäre.

Wir haben die von Dahms für das System Menthol—Nitrobenzol aufgestellte Gefrierkurve neben unserer punktiert eingezeichnet. Die

[1]) Ann. d. Phys. u. Chemie [3] **54**, 486—519 (1895).

Unterschiede beider Kurven sind verhältnismässig gering und liegen im verschiedenen Schmelzpunkt der Komponenten (bei Dahms Nitrobenzol = 5·5 anstatt 5·7°, Menthol 41·89 anstatt 42°), in der verschiedenen Lage und Temperatur des Eutektikums (bei Dahms 6·8 Mol.-% Menthol und 2·7°) bei unsern Messungen 8·78 Mol.-% Menthol und 2·6°). Wenn tatsächlich die Dahmssche Annahme zweier Mentholmodifikationen begründet ist, würde sie die einfachste Erklärung für die Differenzen der beiden Gefrierkurven und ihre Inflexionen sein, die der Umwandlung der einen Mentholform in die andere zuzuschreiben wären. Auch Dahms findet keine molaren Verbindungen des Menthols in den von ihm untersuchten Systemen mit Nitrobenzol, Äthylenbromid und Benzol.

Was die Koeffizienten $x_1$ und $x_2$ betrifft, die die Abweichung des theoretisch zu erwartenden, vom kryoskopisch gefundenen Molgewicht darstellen, wird man bemerkt haben, dass sie meistens in regelmässiger Weise gegen den eutektischen Punkt hin wachsen und dort in der Regel den Wert fünf nicht viel überschreiten. Die alleinige Ausnahme hiervon machen die Systeme Menthol—Nitrobenzol und Menthol—Methylurethan, wo der Koeffizient $x_2$ des Nitrobenzols von vornherein ziemlich grösser als die Einheit, bei einer Konzentration von etwa 25 Mol.-% Menthol den Wert 5 überschreitet, um am Eutektikum $x_2 = 22$ zu werden, während im andern System das Menthol diese Rolle übernimmt und nahe am Eutektikum bei 79·06 Mol.-% $x_1 = 11{\cdot}43$ gibt. Diese Ausnahmen erlauben, mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass diese grossen Molgewichtswerte der Bildung von Mischungen isomorpher Kristalle (fester Lösungen) durch Gefrieren des Nitrobenzols im Menthol, bzw. des Menthols im Methylurethan, zuzuschreiben sind. Man weiss, dass in solchen Fällen die gebräuchlichen Methoden der Kryoskopie viel zu grosse Molgewichtswerte für den gelösten Körper geben, wie z. B. im Fall des Thiophens im Benzol.

Bei einigen Systemen sind die Werte $x_1$ und $x_2$ unter der Einheit gelegen, was als Zeichen vorhandener Dissociation der betreffenden Komponenten aufzufassen ist. Im eben besprochenen Fall Menthol—Nitrobenzol ist das Menthol $x_1 = 0{\cdot}82$ anfangs schwach dissociiert, während im System Tartrat—Nitrobenzol letzteres in verdünnter Lösung zerfallen ist, bei 94·80 Mol Tartrat, $x_2 = 0{\cdot}74$. Einen ähnlichen Dissociationsgrad $x_2 = 0{\cdot}71$ zeigt das *m*-Nitrotoluol im Tartrat bei dessen Molkonzentration 95·15%. Dies berechtigt zu der Annahme, dass Nitrobenzol und *m*-Nitrotoluol in noch verdünntern Tartratlösungen wohl noch mehr dissociiert sein werden, was durch die Koeffizienten von

Äthylenbromid ($x_2 = 0{\cdot}68$), Phenol ($x_2 = 0{\cdot}70$) und Naphtalin ($x_2 = 0{\cdot}83$) bestätigt zu werden scheint, die ähnlichen Tartratkonzentrationen entsprechen. Es ist jedenfalls interessant, zu beobachten, dass die Komponenten des Tartrats, die verschiedenen chemischen Gruppen angehören, in verdünnten Tartratlösungen einen ziemlich ähnlichen Dissociationsgrad aufweisen.

Das Tartrat hat in Nitrobenzol, Metanitrotoluol und Dibromäthylen anfangs den normalen Wert, der bis zum Eutektikum langsam, bis fast ($x_1 = 2$) wächst. Im Naphtalin ist es von vornherein ziemlich dissociiert ($x_1 = 0{\cdot}85$) und erreicht bei 17·74 Mol-% Tartrat die normale Grösse, um am Eutektikum einen ähnlichen Wert, wie in den drei andern Systemen zu erlangen. Im Phenol ist es anfangs polymerisiert (1·01 Mol-% Tartrat, $x_1 = 1{\cdot}15$) und zerfällt mit fortschreitender Verdünnung an Phenol, bis es am eutektischen Punkt nur halbe Mole bildet. Diese Beobachtungen bestätigen also und erweitern noch die von Freundler[1]) und Homfray[2]) und Guye über die kryoskopischen Anomalien der Weinsäureester.

Die Tatsache, dass ein so stabiler Körper wie das Naphtalin im System mit Tartrat zu ähnlichen Anomalien Anlass gibt, wie die Tartrate, berechtigt zu der Annahme, dass solche Ausnahmen weit häufiger sein dürften, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Die binären Gemische mit Menthol zeigen mit Ausnahme der Systeme mit Nitrobenzol und Anethol, wo es anfangs dissociiert ist, keine neu zu erwähnenden Besonderheiten.

### Die Dilatometer.

Zur Bestimmung der Dichten und Ausdehnungskoeffizienten der Gemische des Diäthyldiacetyltartrats und des Menthols mit den genannten Komponenten wurden fünf Dilatometer verwendet.

Sie bestanden aus einem 16 cm langen Kapillarrohr von etwa 0·7 mm lichtem Durchmesser, das von der „Soc. genevoise des instruments de phys." mit einer genauen Millimeterteilung in Paraffin versehen und von uns mit Flussäure geätzt worden war, worauf an die so vorbereiteten Kapillaren etwa 0·8 ccm fassende, dickwandige Kugeln angeblasen wurden.

Zur Reinigung wurden die Dilatometer nacheinander mit Königswasser, destilliertem Wasser, Alkohol und schliesslich mit Äther ausgespült, welche man mit einem für jede Flüssigkeit stets neugeblasenen

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **3**, 433 (1894).
[2]) Journ. Chim. Phys. **1**, 505 (1903).

Kapillartrichter einfüllte und an der Saugpumpe entfernte, worauf die Dilatometer in warmes Wasser eingetaucht, mit trockener Luft an der Saugpumpe getrocknet und mit einer Kautschukkappe verschlossen wurden.

Die Kalibrierung der Dilatometer erfolgte sechs Monate nach ihrer Herstellung, um von der Volumennachwirkung des Glases befreit zu sein; sie geschah mit Quecksilber bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Zu diesem Behufe wurden die Dilatometer mit Quecksilber in einen Becher eingesetzt, der mit feinst zerschlagenem Eis gefüllt war, das mit etwas destilliertem Wasser befeuchtet wurde, und das die Dilatometer bis fast an die Kautschukkappen umgab, welche ein Kondensieren feuchter Luft auf dem Quecksilbermeniskus in den Dilatometern verhindern.

Nachdem das Volumen des Quecksilbers konstant geworden war, wurde jedes Dilatometer so weit aus dem Eis gezogen, dass man den Stand des Quecksilbers eben mit einer Lupe ablesen konnte. Nach drei solchen Ablesungen, zwischen welchen die Dilatometer wieder ganz vom Eis umgeben waren, wurden sie aus dem Eis entfernt, abgetrocknet und nach Annahme der Zimmertemperatur in die Wage gelegt, wo sie nach mehrern Stunden mit Nullpunktsbestimmungen gewogen wurden. Durch sukzessives Entfernen von etwas Quecksilber und jedesmaliger Ablesung des neuen Volumens im schmelzenden Eise und Wägen, wurde so das Volumen der Kapillare bis zu einem dem Reservoir ziemlich nahe gelegenen Teilstrich ermittelt, während der Rest des Kapillarvolumens mit dem Reservoir als Volumen des Reservoirs zu betrachten sind.

Die in den gleich folgenden Tabellen gegebenen Resultate der Dilatometereichung sind stets auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° bezogen und geben das bis zu dem angeführten Millimeterteilstrich erhaltene Dilatometervolumen, die Teilstrichdifferenzen und das ihnen entsprechende Volumen, sowie den Wert eines Millimeters der Teilung zwischen den betreffenden Teilstrichen in ccm bei Null Grad an. Das Reservoir des Dilatometers Nr. 5 zerbrach im Verlauf der Messungen, weshalb ein neues Reservoir an die verbliebene Kapillare angeschmolzen wurde, dessen Kalibrierungsresultate unter der Kolumne 5 B stehen.

Für die Dichtebestimmungen der Tartrat-Äthylenbromidgemische erhielten die Dilatometer 3, 4 und 5 grössere Reservoire, die sich zur Erreichung genügender Genauigkeit wegen der grossen Dichte des Äthylenbromids nötig machten. Diese Kalibrierungen sind unter den Rubriken 3 C, 4 C und 5 C angegeben.

| Reservoir bis mm | Gesamtvolumen in cmm $A$ | Teilstrichdifferenz in mm | Teilstrichdifferenz in cmm | 1 mm = cmm |
|---|---|---|---|---|
| | | Dilatometer Nr. 1. | | |
| 6·2 | 780·422 | 5·1 | 8·569 | 1·680 |
| 11·3 | 788·991 | 14·7 | 24·481 | 1·665 |
| 26·0 | 813·472 | 10·1 | 16·912 | 1·674 |
| 36·1 | 830·384 | 14·4 | 24·517 | 1·703 |
| 50·5 | 854·900 | 11·8 | 19·500 | 1·653 |
| 62·3 | 874·401 | 11·2 | 18·592 | 1·660 |
| 73·5 | 892·993 | 19·7 | 33·045 | 1·677 |
| 93·2 | 926·038 | 13·3 | 21·841 | 1·642 |
| 106·5 | 947·879 | 20·2 | 33·535 | 1·660 |
| 126·7 | 981·414 | 12·3 | 20·055 | 1·631 |
| 139·0 | 1001·469 | | | |

Wert eines Millimeterteilstriches im Mittel = 1·665 cmm.

Verhältnis von 1·665 zum Reservoirvolumen $= \frac{1{\cdot}665}{780{\cdot}422} = \frac{21{\cdot}34}{10000}$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Dilatometer Nr. 2. | | |
| 3·0 | 721·189 | 9·2 | 17·581 | 1·911 |
| 12·2 | 738·769 | 6·1 | 11·362 | 1·863 |
| 18·3 | 750·132 | 10·0 | 17·975 | 1·798 |
| 28·3 | 768·107 | 10·7 | 20·235 | 1·891 |
| 39·0 | 788·342 | 10·9 | 19·384 | 1·778 |
| 49·9 | 807·725 | 10·1 | 19·682 | 1·949 |
| 60·0 | 827·407 | 17·5 | 31·955 | 1·826 |
| 77·5 | 859·362 | 11·3 | 20·500 | 1·814 |
| 88·8 | 879·862 | 9·7 | 18·670 | 1·744 |
| 98·5 | 898·532 | | | |

Wert eines Millimeterteilstriches im Mittel = 1·841 cmm.

Verhältnis von 1·841 zum Reservoirvolumen $= \frac{1{\cdot}841}{721{\cdot}180} = \frac{25{\cdot}53}{10000}$.

| Reservoir bis mm | Gesamtvolumen in cmm $A$ | Gesamtvolumen in cmm $C$ | Teilstrichdifferenz in mm | Teilstrichdifferenz in cmm | 1 mm = ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Dilatometer Nr. 3. | | |
| 5·6 | 693·165 | — | | | |
| 13·5 | 708·428 | 1362·422 | 7·9 | 15·263 | 1·932 |
| 19·7 | 720·404 | 1374·380 | 6·2 | 11·976 | 1·932 |
| 28·3 | 737·518 | 1391·512 | 8·6 | 17·114 | 1·940 |
| 40·0 | 759·954 | 1413·948 | 11·7 | 22·436 | 1·918 |
| 50·9 | 780·864 | 1434·858 | 10·9 | 20·911 | 1·918 |
| 65·6 | 809·747 | 1463·741 | 14·7 | 28·883 | 1·965 |
| 79·8 | 837·029 | 1491·023 | 14·2 | 27·282 | 1·921 |
| 96·7 | 868·690 | 1522·684 | 16·9 | 31·660 | 1·873 |
| 107·7 | 890·577 | 1544·571 | 11·0 | 21·887 | 1·990 |

Wert eines Millimeterteilstriches im Mittel = 1·932 cmm.

$A$: Verhältnis von 1·932 zum Reservoirvolumen $= \frac{1{\cdot}932}{693{\cdot}163} = \frac{27{\cdot}87}{10000}$,

$B$: „ „ „ „ „ $= \frac{1{\cdot}932}{1362{\cdot}422} = \frac{14{\cdot}18}{10000}$.

Dilatometer Nr. 4.

| Reservoir bis mm | Gesamtvolumen in cmm | | Teilstrichdifferenz | | 1 mm = ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *C* | in mm | in cmm | |
| 5·0 | 823·072 | — | | | |
| | | | 8·0 | 15·341 | 1·918 |
| 13·0 | 838·413 | 1471·970 | 7·3 | 14·142 | 1·937 |
| 20·3 | 852·555 | 1486·112 | 15·0 | 28·583 | 1·906 |
| 35·3 | 881·138 | 1514·695 | 11·9 | 22·119 | 1·859 |
| 47·2 | 903·257 | 1536·814 | 12·7 | 24·279 | 1·912 |
| 59·9 | 927·536 | 1561·093 | 11·1 | 21·155 | 1·906 |
| 71·0 | 948·691 | 1582·248 | 12·3 | 22·983 | 1·869 |
| 83·3 | 971·674 | 1605·231 | 14·5 | 27·383 | 1·889 |
| 97·8 | 999·057 | 1632·614 | 11·4 | 21·896 | 1·921 |
| 109·2 | 1020·953 | 1654·510 | 14·0 | 25·805 | 1·843 |
| 123·2 | 1046·758 | 1680·315 | 14·9 | 28·316 | 1·900 |
| 138·1 | 1075·074 | 1708·631 | | | |

Wert eines Millimeterteilstriches im Mittel = 1·896 cmm.

*A*: Verhältnis von 1·896 zum Reservoirvolumen $= \frac{1{\cdot}896}{823{\cdot}072} = \frac{23{\cdot}04}{10000}$,

*B*: „ „ „ „ „ $= \frac{1{\cdot}896}{1471{\cdot}970} = \frac{12{\cdot}88}{10000}$.

Dilatometer Nr. 5.

| Reservoir bis mm | Gesamtvolumen in cmm | | | Teilstrichdifferenz | | 1 mm = cmm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | *C* | in mm | in cmm | |
| 6 | 753·411 | — | — | | | |
| | | | | 7·0 | 13·122 | 1·875 |
| 13 | 766·533 | 904·880 | 1228·525 | 6·3 | 11·891 | 1·887 |
| 19·3 | 778·424 | 916·770 | 1240·415 | 15·4 | 28·405 | 1·845 |
| 34·7 | 806·829 | 945·185 | 1268·820 | 12·3 | 23·194 | 1·886 |
| 47·0 | 830·022 | 968·379 | 1292·014 | 12·0 | 22·284 | 1·857 |
| 59·0 | 852·306 | 990·662 | 1314·298 | 11·0 | 21·052 | 1·914 |
| 70·0 | 873·358 | 1011·714 | 1335·249 | 18·5 | 33·499 | 1·811 |
| 88·5 | 906·856 | 1045·213 | 1368·848 | 15·2 | 28·461 | 1·872 |
| 103·7 | 935·317 | 1073·673 | 1397·308 | 11·3 | 20·890 | 1·849 |
| 115·0 | 956·207 | 1094·563 | 1418·198 | 13·3 | 24·953 | 1·876 |
| 128·3 | 981·160 | 1119·516 | 1443·151 | 10·7 | 19·404 | 1·813 |
| 139·0 | 1000·564 | 1138·920 | 1462·555 | | | |

Wert eines Millimeterteilstriches im Mittel = 1·862 cmm

*A*: Verhältnis von 1·862 zum Reservoirvolumen $= \frac{1{\cdot}862}{753{\cdot}411} = \frac{24{\cdot}71}{10000}$,

*B*: „ „ „ „ „ $= \frac{1{\cdot}862}{904{\cdot}880} = \frac{20{\cdot}58}{10000}$,

*C*: „ „ „ „ „ $= \frac{1{\cdot}862}{1228{\cdot}525} = \frac{15{\cdot}16}{10000}$.

Die durch das Verhältnis des Volumens eines Teilstriches der Kapillare zum Reservoirvolumen gegebene Genauigkeit für die Kalibrierung beträgt:

für die Dilatometervolumina *A* und *B* im Mittel $\frac{23{\cdot}84}{10000}$,

„ „ „ *C* „ „ $\frac{14{\cdot}07}{10000}$,

wenn man in Betracht zieht, dass die Dilatometermessungen eine Ablesung bis auf 0·1 mm mit der Lupe gestatten.

**Die Dichte- und Dilatationsmessungen.**

Die Dichtebestimmungen in den Dilatometern erfolgten bei Temperaturen, die zwischen 55 und 99 Grad gelegen waren, gleichzeitig mit den Viskositätsmessungen der entsprechenden Flüssigkeiten. Sie geschahen in der Weise, dass man in das mit Nullpunktsbestimmungen gewogene Dilatometer, das sich in einem später anzugebenden Apparat, Fig. 4, konstanter Temperatur befand, einen frisch geblasenen Kapillartrichter mit langem Stiel einsetzte, der den Boden des Dilatometers berührte. Durch den Trichter liess man die geschmolzene Substanz in das Dilatometer fliessen, was infolge der hohen Kapillarität des Trichterrohres sehr langsam geschah und den Vorteil hatte, dass sich beim Entfernen des Trichters aus dem Dilatometer, die über der eingeführten Flüssigkeit befindliche Innenwand des Dilatometers sehr wenig benetzte. Da ausserdem, wenn das Reservoir des Dilatometers gefüllt war, der Trichter nach Massgabe der Füllung des Dilatometerrohres höher gehoben wurde, vermied man auch in dieser Weise, dass sich die Aussenwand des Trichterrohres benetze. Damit werden die Fehler sehr vermindert, die dadurch entstehen, dass sich im obern Teil des Dilatometers Flüssigkeitsteilchen befinden, die sich nicht entfernen oder mit der übrigen Flüssigkeit vereinigen lassen, durch ihr Gewicht jedoch falsche Dichtezahlen geben.

Um den Einfluss der an der innern Glaswand des Dilatometerrohres über dem Flüssigkeitsmeniskus haften bleibenden Substanzmenge auf die Dichtezahl zu kennen, haben wir einige Male mit verschiedenen Gemischen die Messungen von der niedrigsten Temperatur zur höchsten ansteigend und von da zur niedrigsten Temperatur zurückgehend, sowie auch in der umgekehrten Reihenfolge ausgeführt. Es liess sich kein Unterschied in der vierten Dezimale der erhaltenen Dichtezahlen erkennen, wenn man nur der Flüssigkeit die nötige Zeit zum Abfliessen in den Meniskus gelassen hatte.

Wenn es vorkam, dass nach dem Einfüllen der Flüssigkeit eine Luftblase im Dilatometer zurückblieb, so genügte ein Klopfen mit dem Fingerknöchel auf das senkrecht stehende Dilatometerrohr, um sie aus der Flüssigkeit steigen zu lassen.

Nach dem Einfüllen der zu messenden Substanz und nach beendeter Messung wurde das Dilatometer aus seinem Glycerinbad entfernt, aussen gereinigt, mit einer Kautschukkappe geschlossen und nach Erreichen der Zimmertemperatur auf die Wage gebracht, wo es nach einigen Stunden wieder mit Nullpunktsbestimmungen gewogen wurde. Die Wägungen wurden auf den leeren Raum auf Wasser bei 4° umgerechnet.

Bei der Berechnung der Dichten wurde der Ausdehnungskoeffizient 0·000025 des angewendeten Glases für die Berechnung des Volumens in Betracht gezogen.

Zur Enfernung der im Dilatometer befindlichen Flüssigkeit und zu seiner Reinigung wurde ein an der Saugpumpe befindliches Kapillarrohr in das in heissem Wasser befindliche Dilatometer eingeführt, und dieses dann in der früher beschriebenen Weise mit Alkohol und Äther gespült und getrocknet.

Die Wage gab eine Empfindlichkeit von im Mittel 0·00002 g; die gewogenen Substanzmengen waren im Mittel 0·89 g, mit Ausnahme der Bestimmungen, wo Äthylenbromid verwendet wurde, deren mittleres Gewicht 2·39 g betrug.

Die Temperaturen wurden an einem Baudinthermometer bis auf 0·05° mit der Lupe abgelesen, das von — 10 bis + 120° in ganze Grade von 2 mm Länge geteilt war. Die beiden Fixpunkte des Thermometers wurden täglich, die Punkte 32·4 und 80·1° jeden dritten Tag in bekannter Weise bestimmt. Die Genauigkeit der Temperaturablesungen beträgt somit:

$$\frac{0{\cdot}05}{55{\cdot}60} \text{ bis } \frac{0{\cdot}05}{99{\cdot}00}; \text{ im Mittel } \frac{1}{1546} \text{ oder: } \frac{6{\cdot}47}{10000}.$$

Die Grössenordnungen der bei den Dichtebestimmungen möglichen Fehler sind also:

für die Kalibrierung der Dilatometer;

$$\text{kleine Form: } \frac{23{\cdot}84}{10000}, \quad \text{grosse Form: } \frac{14{\cdot}07}{10000},$$

für die Wägungen bei:

$$0{\cdot}89\,\text{g}: \frac{1{\cdot}12}{10000}, \qquad 2{\cdot}39\,\text{g}: \frac{0{\cdot}42}{10000},$$

für die Temperaturen im Mittel:

$$\frac{6{\cdot}47}{10000} \qquad \frac{6{\cdot}47}{10000}.$$

Der mittlere Fehler für die Dichteresultate ist dann in Zehntausendsteln:

für die kleinen Dilatometer:

$$\frac{\pm\sqrt{23{\cdot}84^2 + 1{\cdot}12^2 + 6{\cdot}47^2}}{10000} = \pm\frac{24{\cdot}73}{10000},$$

für die grossen Dilatometer:

$$\frac{\pm\sqrt{14{\cdot}07^2 + 0{\cdot}42^2 + 6{\cdot}47^2}}{10000} = \pm\frac{15{\cdot}49}{10000},$$

oder im Mittel: $\frac{20{\cdot}11}{10000} \sim \frac{1}{500}$.

**Die Viskosimeter.**

Zur Ausführung der Viskositätsbestimmungen stellten wir uns Viskosimeter in der von Herrn Ostwald angegebenen Form her, deren Flüssigkeitsreservoir $R$ von zylindrischer Form etwa 2·5 ccm Inhalt hatte. Um stets unter möglichst gleichen Umständen mit derselben Flüssigkeitsmenge zu arbeiten, erhielt jedes Viskosimeter die vier Marken $a$, $b$, $c$ und $d$.

Das Heizbad war, wie die Fig. 4 zeigt, ein doppeltwandiges Rohr $G$ mit ballenförmiger Auftreibung $E$, in der die Heizflüssigkeit siedete, deren Dämpfe sich im angesetzten Kühler $K$ verflüssigten. Um Feuchtigkeitseintritt in den Kühler zu vermeiden, trug er ein Chlorcalciumrohr $C$. Im Heizraum $B$ befand sich Glycerin, dessen Niveau immer höher gelegen war, als das der Flüssigkeit im Dilatometer, und die Marke $a$ des Viskosimeters, und auch jede Korrektur für einen herausragenden Quecksilberfaden des Thermometers vermied.

Die Temperatur des Glycerinbades ist in jeder Höhe die gleiche und für Temperaturschwankungen der Heizdämpfe bei Luftzug im Zimmer so wenig empfindlich, dass es nicht nötig war, den Apparat mit einer Schutzhülle zu umgeben.

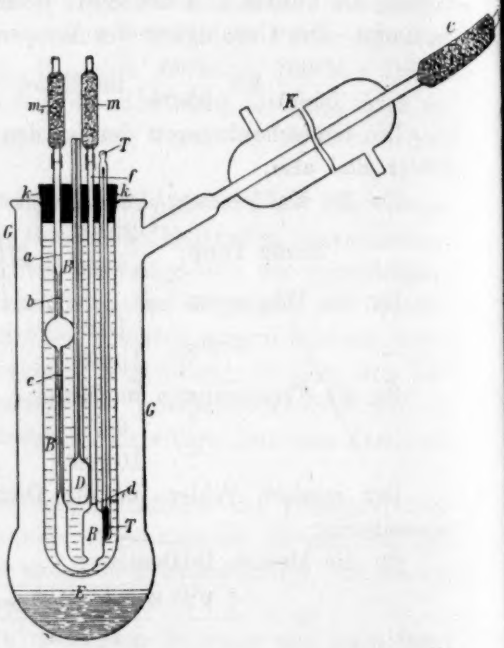


Fig. 4.

Als Heizflüssigkeiten dienten für die Temperatur:

55·6° Aceton,
67·3° Methyl—Äthylalkoholgemisch,
74·6° Tetrachlorkohlenstoff,
82·2° Äthylenchlorid,
99·0° destilliertes Wasser.

Um das Sieden der Flüssigkeiten regelmässig zu gestalten, wurden in $E$ einige Glassplitter und lange oben geschlossene Siedefäden eingebracht. Das Erreichen der gleichen Badtemperaturen bei wechselndem Luftdruck bot keinerlei Schwierigkeiten; es genügte, die Heizflüssigkeiten mehr oder weniger lebhaft sieden zu lassen. Die Temperaturablesungen erfolgten an dem vorhin bei den Dilatometern genannten Thermometer.

Um ein gleichmässiges Arbeiten und Zentrieren der Viskosimeter in dem Heizrohr zu erreichen, wurde jedes in einen Kork *k* eingezogen, der sein Viskosimeter nicht mehr verliess und noch zwei Bohrungen für das Dilatometer *D* und Thermometer *T* hatte. Die zu messende Flüssigkeit wurde mit dem Kapillartrichter, der zum Füllen des betreffenden Dilatometers gedient hatte, bei *f* in das Viskosimeter eingefüllt, das sich bereits im Heizbad bei der nötigen Temperatur befand. Wenn die Temperatur konstant geworden war, wurde mit einer Haarpipette der Überschuss der Flüssigkeit über der Marke *d* entfernt. Ein Gleiches geschah, wenn das Viskosimeter aus dem Bad niedrigerer in das höherer Temperatur versetzt worden war.

Zur Ausführung einer Messung wurden an die Enden des Viskosimeters kleine vorher gut ausgestaubte Chlorcalciumröhren *m* und $m_1$ mit einem Stückchen Kautschukschlauch angesetzt und mit einem bei *m* angesetzten Kautschukballon die Flüssigkeit zur Marke *a* gepumpt worauf der Ballon entfernt wurde. Als Fallzeit der Flüssigkeit wurde jene notiert, die zum Durchlaufen der Kugel von *b* bis *c* erforderlich war. Mit dem Anbringen der Marke *a* erreicht man, dass die lebendige Kraft, welche die Flüssigkeit beim Heben über *b* erlangt hat, für jede Messung fast die gleiche wird, wobei man überdies in der Fallzeit von *a* bis *b* Zeit gewinnt, den Ballon zu entfernen und mit Lupe und Rennuhr bereit zu sein, bis die Flüssigkeit bei *b* ankommt. Die Rennuhr hatte eine Teilung in $^1/_5$ Sekunden und erlaubte, $^1/_{20}$ Sekunden abzulesen.

Wir haben Viskosimeter verhältnismässig kurzer Ausflussdauer angewendet, die bei einzelnen Viskosimetern selbst so rasch war, dass man einer zweiten Person bedurfte, um die Flüssigkeit bis *a* zu heben, während wir selbst die Ablesungen machten. Es hat den Anschein, als ob Messungen mit solchen Viskosimetern hoher Ausflussgeschwindigkeit sehr ungenau werden müssten, indem man ja schon einen ziemlich grossen Fehler bei der Messung der Durchflusszeit machen kann, denn es bedarf doch eines psychologischen Momentes von dem Augenblicke an, wo man die Flüssigkeit an der Marke ankommen sieht, bis zu dem, wo der Finger die Rennuhr drückt. Bei einiger Übung jedoch wirkt das Ankommen der Flüssigkeit an den Marken *a* und *b* wie ein Blitz auf den Finger, der die Uhr sofort öffnet oder stoppt. Wir haben uns oft überzeugen können, dass drei verschiedene Personen nach etwas Übung auch bei den kleinsten Fallzeiten genau die gleichen Ablesungen machten. Es wurde erst dann die Fallzeit notiert, wenn drei Ablesungen nacheinander auf $^1/_{30}$ Sekunde übereinstimmten. Im spätern findet man

einige Viskositätsmessungen an derselben Substanz mit einem schnell- und einem langsamlaufenden Viskosimeter ausgeführt, die untereinander eine grössere Übereinstimmung zeigen, als man nach der Grösse der berechneten möglichen Fehler für die Dichte und die Viskosität erwarten würde.

Zur Ermittlung der Viskosimeterkonstanten wurden Viskositätsmessungen mit destilliertem, luftfreiem Wasser in den Viskosimetern bei den angegebenen fünf Temperaturen vorgenommen.

Indem man die Dichte des Wassers bei den zugehörigen Temperaturen kennt und die Fallzeit für jedes Viskosimeter gemessen hat, wird unter Einführung dieser Werte in die Viskositätsformel für Wasser von Thorpe und Rodger[1]), die Konstante des Viskosimeters bei der angewendeten Temperatur in absoluten Einheiten berechnet. Die Konstante $K = \frac{\eta_{H_2O}}{t'' . d_{H_2O}}$, wo $\eta_{H_2O} = \frac{5{\cdot}9849}{[43{\cdot}252 + \tau^0]^{1{\cdot}5423}}$ und $t''$, die Fallzeit des Wassers in Sekunden bei der Temperatur $\tau^0$ ist.

Die Viskosität irgend einer mit dem betreffenden Viskosimeter bei der gleichen Temperatur gemessenen Flüssigkeit ist dann in $\frac{\text{Dynen}}{\text{qcm}}$ gegeben durch:

$\eta = K . d . t_1''$, wo $K$ die Viskosimeterkonstante bei der Messtemperatur $\tau^0$, $d$ die zugehörige Dichte der Flüssigkeit und $t_1''$ deren Fallzeit sind.

Die Resultate der Viskosimetereichungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Nr. | bei 55·6° | | bei 67·3° | | bei 74·6° | | bei 82·2° | | bei 99° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t''$ | $K =$ 0·000 | $t''$ | $K =$ 0·000 | $t''$ | $K =$ 0·000 | $t''$ | $K =$ 0·000 | $t''$ | $K =$ 0·000 |
| I | 15·75 | 3228 | 14·05 | 3039 | 13·4 | 2925 | 12·4 | 2887 | 11·2 | 2663 |
| II | 51·1 | 0996 | — | — | 44·0 | 0891 | 42·9 | 0835 | 38·7 | 0771 |
| III | 40·0 | 1272 | — | — | 31·8 | 1232 | 29·4 | 1218 | 25·9 | 1151 |
| IV | 32·7 | 1552 | — | — | 26·6 | 1474 | 24·6 | 1455 | 22·1 | 1349 |
| V | 19·5 | 2609 | — | — | 16·4 | 2390 | 15·1 | 2371 | 14·1 | 2115 |
| VI | 32·4 | 1570 | — | — | 26·3 | 1490 | 24·5 | 1461 | 21·75 | 1371 |
| VII | 40·3 | 1262 | 34·6 | 1245 | 31·8 | 1233 | 29·6 | 1209 | 26·25 | 1136 |
| VIII | 22·4 | 2272 | — | — | 18·7 | 2097 | 17·8 | 2011 | 16·1 | 1857 |
| IX | 22·7 | 2241 | 20·1 | 2124 | 19·1 | 2053 | 18·4 | 1946 | 16·1 | 1852 |
| X | 19·8 | 2570 | 17·5 | 2462 | 16·45 | 2383 | 15·8 | 2266 | 14·1 | 2115 |
| XI | — | — | 17·5 | 2462 | — | — | 14·8 | 2419 | 13·7 | 2177 |

**Resultate der Dichte- und Viskositätsmessungen.**

Die Messungen der Dichtungen und Viskositäten der Gemische aus den bereits genannten Komponenten wurden in der Regel bei

[1]) Phil. Trans. A. **185**, 445 (1894).

mehrern Temperaturen vorgenommen. Die Mischungen wurden hergestellt, indem man durch Wägungen mit Nullpunktsbestimmungen die beiden Komponenten in ein Wägefläschchen mit gut eingeriebenem Stopfen einwog. Die Wägungsresultate sind auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° als Gewichtseinheit bezogen worden. Sofort nach ihrer Herstellung wurden die Gemische im verschlossenen Wägefläschchen am Wasser- oder Ölbad, soweit sie nicht selbst flüssig waren, geschmolzen und direkt in die Dilatometer und Viskosimeter eingeführt, worauf die Fläschchen mit dem Rest an Gemisch in grossen Exsikkatoren über Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Nach geschehener Viskositätsmessung wurde der Inhalt des Viskosimeters in das entsprechende Wägefläschchen gebracht, und wenn sämtliche Gemische der betreffenden aktiven mit einer inaktiven Komponente auf Dichte und Viskosität untersucht worden waren, führte man mit diesen Gemischen die Polarisationen durch, von denen später die Rede ist.

Mit den experimentell für die Dichten bei der höchsten und niedrigsten Versuchstemperatur erhaltenen Zahlen wurde nach Mendelejeffs angenäherter Gleichung: $D_2 = D_1[1 - k(t_2 - t_1)]$ der Ausdehnungsmodul $k$ der Flüssigkeit für das betreffende Temperaturintervall berechnet. Unter Zuhilfenahme des Moduls wurden die Dichten für jene Zwischentemperaturen berechnet, bei denen man auch experimentelle Dichtemessungen gemacht hatte. Ebenso berechneten wir mit den aus dem Modul gefundenen Dichten die Viskositäten, Fluiditäten und Volumenzunahmen für 100 ccm der betreffenden Gemische, um ein Bild für die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten zu erhalten. Wie wir sehen werden, sind die beobachteten und berechneten Werte meistens einander fast gleich, und die Unterschiede sind von der Grösse der Versuchsfehler. Da das Temperaturintervall der Dichtemessungen, für welches auch der Ausdehnungsmodul berechnet wurde, verhältnismässig kurz ist (meistens nur 43·4°), so sind für diesen Bereich die Dichten eine fast lineare Funktion der Temperatur, und die beobachteten Zahlen für die Dichte mit kleinen Versuchsfehlern behaftet, liegen teils über, teils unter den berechneten Werten. Nur im Falle des Diäthyldiacetyltartrats, dessen Dichtekurve nahe am Schmelzpunkt des Tartrats etwas gekrümmt ist, und wo man den Ausdehnungsmodul für das Intervall von 67·3 bis 179·6° und damit wieder die Dichten bei den zwischenliegenden Temperaturen berechnete, sind die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten grösser. Trotzdem wird man finden, dass das Mendelejeffsche Gesetz des Ausdehnungsmoduls für unsere Flüssigkeiten volle Geltung hat.

Wir führen die Dilatations- und Viskositätsmessungen der angewendeten Komponenten an, indem wir erst die beobachteten, dann die mit dem Ausdehnungsmodul $k$ berechneten Werte und dann deren Differenz setzen. Nur bei Nitrobenzol ist eine Ausnahme; hier ist bei beiden beobachteten Versuchsreihen keine Differenz in der vierten Dezimale zwischen den empirisch und rechnerisch gefundenen Werten. Dagegen

| | | Nitrobenzol I beob. | Nitrobenzol II | Differenz | Menthol I beob. | Menthol I ber. | Differenz | Menthol II beob. | Menthol II ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 55·6° | 0·8289 | 0·8453 | — | 0·8973 | — | — | 0·8194 | — | — |
| | 67·3 | 0·8359 | 0·8539 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 | 0·8408 | 0·8589 | — | 0·9122 | 0·9117 | + 0·0005 | 0·8307 | 0·8318 | — 0·0011 |
| | 82·2 | 0·8461 | 0·8641 | — | 0·9181 | 0·9176 | + 0·0005 | 0·8373 | 0·8372 | + 0·0001 |
| | 99·0 | 0·8579 | 0·8758 | — | 0·9372 | — | — | 0·8501 | — | — |
| Dichte bei | 55·6° | 1·1649 | 1·1661 | + 0·0012 | 0·8693 | — | — | 0·8686 | — | — |
| | 67·3 | 1·1551 | 1·1543 | — 0·0009 | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 | 1·1483 | 1·1477 | 0·0006 | 0·8551 | 0·8556 | — 0·0005 | 0·8566 | 0·8555 | + 0·0011 |
| | 82·2 | 1·1412 | 1·1407 | 0·0005 | 0·8496 | 0·8501 | — 0·0005 | 0·8499 | 0·8501 | — 0·0002 |
| | 99·0 | 1·1255 | 1·1255 | 0·0 | 0·8372 | — | — | 0·8372 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu (-) zwischen | 55·6 b. 67·3° | 0·85 | 1·02 | + 0·17 | — | — | — | — | — | — |
| | „ „ 74·6 | 1·45 | 1·60 | + 0·15 | 1·66 | 1·61 | + 0·05 | 1·39 | 1·51 | — 0·12 |
| | „ „ 82·2 | 2·08 | 2·22 | + 0·14 | 2·32 | 2·27 | + 0·05 | 2·19 | 2·17 | + 0·02 |
| | „ „ 99·0 | 3·51 | 3·61 | + 0·10 | 3·85 | — | — | 3·75 | — | — |
| | 67·3 „ 74·6 | 0·59 | 0·58 | — 0·01 | — | — | — | — | — | — |
| | „ „ 82·2 | 1·22 | 1·19 | — 0·03 | — | — | — | — | — | — |
| | „ „ 99·0 | 2·63 | 2·56 | — 0·07 | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 „ 82·2 | 0·62 | 0·61 | — 0·01 | 0·65 | 0·65 | 0·0 | 0·80 | 0·79 | + 0·01 |
| | „ „ 99·0 | 2·02 | 1·97 | — 0·05 | 2·14 | 2·20 | — 0·06 | 2·34 | 2·20 | + 0·14 |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·40 | 1·36 | — 0·04 | 1·48 | 1·70 | — 0·22 | 1·52 | 1·53 | — 0·01 |
| Viskosität bei | 55·6° | 0·01050 | 0·01050 | 0·0 | 0·06290 | — | — | 0·06284 | — | — |
| | 67·3 | 0·00882 | 0·00883 | + 0·00001 | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 | 0·00783 | 0·00783 | 0·0 | 0·02469 | 0·02471 | — 0·00002 | 0·02473 | 0·02470 | + 0·00003 |
| | 82·2 | 0·00728 | 0·00728 | 0·0 | 0·01850 | 0·01850 | 0·0 | 0·01850 | 0·01850 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00581 | 0·00581 | 0·0 | 0·01041 | — | — | 0·01041 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6° | 95·3 | 95·3 | 0·0 | 15·9 | — | — | 15·9 | — | — |
| | 67·3 | 113·4 | 113·3 | — 0·1 | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 | 127·8 | 127·8 | 0·0 | 40·5 | 40·5 | 0·0 | 40·4 | 40·5 | — 0·1 |
| | 82·2 | 137·4 | 137·4 | 0·0 | 54·1 | 54·0 | + 0·1 | 54·0 | 54·0 | 0·0 |
| | 99·0 | 172·0 | 172·3 | + 0·3 | 96·1 | — | — | 96·1 | — | — |
| Fallzeit bei | 55·6° | 27·9 | 71·3 | — | 224 | — | — | 568·9 | — | — |
| | 67·3 | 24·9 | 61·4 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 74·6 | 23·3 | 55·3 | — | 98·7 | — | — | 234·25 | — | — |
| | 82·2 | 22·1 | 52·8 | — | 75·4 | — | — | 178·75 | — | — |
| | 99·0 | 19·4 | 45·4 | — | 46·7 | — | — | 108·0 | — | — |
| g Substanz | | 0·96554 | 0·98568 | — | 0·78002 | — | — | 0·71170 | — | — |
| Dilatometer | | 1 A | 2 A | — | 4 A | — | — | 2 A | — | — |
| Viskosimeter | | I | VII | — | I | — | — | III | — | — |
| Modul $k$ | | 0·000780 | 0·000802 | 0·000022 | 0·000834 | — | — | 0·000834 | — | — |
| Kurvenblatt | | 1 | | | 2 | | | | | |

ist eine solche zwischen den zwei Versuchsreihen vorhanden, da das unter I stehende Nitrobenzol etwas Feuchtigkeit enthielt. Von Menthol führen wir zwei Versuchsreihen an, die wie Nitrobenzol in verschiedenen Viskosimetern und Dilatometern ausgeführt wurden; ein gleiches gilt für Naphtalin, während bei Äthylenbromid die Viskosität allein in zwei verschiedenen Viskosimetern gemessen wurde.

| Anethol beob. | Anethol ber. | Differenz | Methylurethan beob. | Methylurethan ber. | Differenz | Diäthyldiacetyltartrat beob. | Diäthyldiacetyltartrat ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·7914 | — | — | 0·8868 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 0·8826 | — | — |
| 0·8055 | 0·8054 | + 0·0001 | 0·9027 | 0·9028 | — 0·0001 | 0·8859 | 0·8859 | 0·0 |
| 0·8111 | 0·8111 | 0·0 | 0·9086 | 0·9094 | — 0·0008 | 0·8915 | 0·8908 | + 0·0007 |
| 0·8214 | — | — | 0·9243 | — | — | 0·9058 | 0·9037 | + 0·0021 |
| 0·9605 | — | — | 1·1356 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 1·1086 | — | — |
| 0·9436 | 0·9438 | — 0·0002 | 1·1156 | 1·1154 | + 0·0002 | 1·1045 | 1·1045 | 0·0 |
| 0·9366 | 0·9371 | — 0·0005 | 1·1084 | 1·1074 | + 0·0010 | 1·0976 | 1·0984 | — 0·0008 |
| 0·9224 | — | — | 1·0896 | — | — | 1·0802 | 1·0828 | — 0·0026 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1·78 | 1·77 | + 0·01 | 1·79 | 1·80 | — 0·01 | — | — | — |
| 2·55 | 2·49 | + 0·06 | 2·46 | 2·54 | — 0·08 | — | — | — |
| 4·13 | — | — | 4·22 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 0·37 | 0·37 | 0·0 |
| — | — | — | — | — | — | 1·00 | 0·93 | + 0·07 |
| — | — | — | — | — | — | 2·63 | 2·38 | + 0·25 |
| 0·75 | 0·72 | + 0·03 | 0·65 | 0·72 | — 0·07 | 0·63 | 0·56 | + 0·07 |
| 2·30 | 2·32 | — 0·02 | 2·38 | 2·37 | + 0·01 | 2·25 | 2·01 | + 0·24 |
| 1·54 | 1·59 | — 0·05 | 1·72 | 1·64 | + 0·08 | 1·61 | 1·44 | + 0·17 |
| 0·01287 | — | — | 0·02278 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 0·08951 | — | — |
| 0·00918 | 0·00918 | 0·0 | 0·01371 | 0·01370 | + 0·00001 | 0·07935 | 0·07935 | 0·0 |
| 0·00812 | 0·00813 | — 0·00001 | 0·01238 | 0·01237 | + 0·00001 | 0·05504 | 0·05508 | — 0·00004 |
| 0·00612 | — | — | 0·00847 | — | — | 0·03126 | 0·03134 | — 0·00008 |
| 77·7 | — | — | 43·9 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 11·2 | — | — |
| 109·0 | 109·0 | 0·0 | 73·0 | 73·0 | 0·0 | 12·6 | 12·6 | 0·0 |
| 123·1 | 123·0 | + 0·1 | 80·8 | 80·8 | 0·0 | 18·2 | 18·2 | 0·0 |
| 163·3 | — | — | 118·0 | — | — | 32·0 | 31·9 | + 0·1 |
| 86·3 | — | — | 62·1 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 263·3 | — | — |
| 66·0 | — | — | 42·0 | — | — | 245·6 | — | — |
| 59·6 | — | — | 38·7 | — | — | 173·7 | — | — |
| 49·2 | — | — | 29·2 | — | — | 108·7 | — | — |
| 0·76012 | — | — | 1·00706 | — | — | 0·97846 | — | — |
| 3 A | — | — | 4 A | — | — | 5 A | — | — |
| IX | — | — | I | — | — | I | — | — |
| 0·000914 | — | — | 0·000933 | — | — | 0·00085 | — | — |
| 3 | | | 4 | | | zwischen 67·3° bis 179·6° | 5 | |

| | | *m*-Nitrotoluol beob. | *m*-Nitrotoluol ber. | Differenz | Äthylenbromid beob. | Äthylenbromid ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 55·6° | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 | 1·0245 | — | — | 1·5633 | — | — |
| | 82·2 | 1·0349 | 1·0361 | −0·0012 | 1·5895 | 1·5883 | +0·0012 |
| | 99·0 | 1·0495 | — | — | 1·6174 | — | — |
| Dichte bei | 55·6° | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 | 1·1095 | — | — | 2·0804 | — | — |
| | 82·2 | 1·0984 | 1·0971 | +0·0013 | 2·0462 | 2·0478 | −0·0016 |
| | 99·0 | 1·0831 | — | — | 2·0110 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 55·6 u. 67·6° | — | — | — | — | — | — |
| | „ „ 82·2 | — | — | — | — | — | — |
| | „ „ 99·0 | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 „ 82·2 | 1·01 | 1·13 | −0·12 | 1·67 | 1·59 | +0·08 |
| | „ „ 99·0 | 2·39 | — | — | 3·46 | — | — |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·42 | 1·29 | +0·13 | 1·75 | 1·83 | −0·08 |
| Viskosität bei | 55·6° | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 | 0·00867 | — | — | 0·00922 | — | — |
| | 82·2 | 0·00712 | 0·00711 | +0·00001 | 0·00750 | 0·00751 | −0·00001 |
| | 99·0 | 0·00570 | — | — | 0·00648 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6° | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 | 115·3 | — | — | 108·5 | — | — |
| | 82·2 | 140·5 | 140·7 | −0·2 | 133·3 | 133·2 | +0·1 |
| | 99·0 | 175·3 | — | — | 154·4 | — | — |
| Fallzeit bei | 55·6° | — | — | — | — | — | — |
| | 67·3 | 31·75 | — | — | 14·45 | — | — |
| | 82·2 | 28·6 | — | — | 12·7 | — | — |
| | 99·0 | 24·9 | — | — | 12·1 | — | — |
| g Substanz | | 1·13672 | — | — | 3·25242 | — | — |
| Dilatometer | | 4 A | — | — | 4 C | — | — |
| Viskosimeter | | X | — | — | I | — | — |
| Modul *k* | | 0·000752 | — | — | 0·001053 | — | — |
| Kurvenblatt | | 6 | | | 7 | | |

Die Dichtemessungen des Diäthyldiacetyltartrats wurden bis 179·6° fortgesetzt und dabei folgende Werte erhalten.

| Temperatur | 107·5° | 128·0° | 154·0° | 179·6° |
|---|---|---|---|---|
| Dichte | 1·0749 | 1·0547 | 1·0284 | 1·0026 |

Da die berechneten Dichtewerte mit den beobachteten noch in der vierten Dezimale sehr gut übereinstimmen, erübrigt sich ihre Anführung.

Wir haben das Gewicht der angewendeten Substanz stets mit fünf Dezimalen genannt, da unsere Wägungen dies zulassen.

Die Betrachtung der Viskositätswerte zeigt eine unerwartete Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Resultate auch bei den Resultaten mit verschiedenen Viskosimetern, obwohl die nachstehende Fehlerrechnung grössere Unterschiede erwarten lässt. Der mittlere Fehler für die Viskosität hängt von der Grössenordnung der Fehler, der Dichte- und der Fallzeitmessung ab. Die mittlern früher berechneten Dichtefehler sind $\frac{15{\cdot}49}{10000}$ (Dibromäthylen) und $\frac{24{\cdot}73}{10000}$ (für die übrigen Komponenten). Bei der Fallzeitablesung für die Viskositäten unserer Komponenten

| Äthylenbromid beob. | Äthylenbromid ber. | Differenz | Phenol beob. | Phenol ber. | Differenz | Naphtalin I beob. | Naphtalin II beob. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | 0·8474 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | 0·8580 | 0·8574 | + 0·0006 | — | — | — |
| — | — | — | 0·8686 | 0·8689 | — 0·0003 | 0·8558 | 1·2499 | — |
| — | — | — | 0·8822 | — | — | 0·8673 | 1·2673 | — |
| — | — | — | 1·0445 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | 1·0330 | 1·0338 | — 0·0008 | — | — | — |
| — | — | — | 1·0204 | 1·0201 | + 0·0003 | 0·9764 | 0·9768 | 0·0004 |
| — | — | — | 1·0046 | — | — | 0·9635 | 0·9634 | 0·0001 |
| — | — | — | 1·26 | 1·18 | + 0·08 | — | — | — |
| — | — | — | 2·50 | 2·54 | — 0·04 | — | — | — |
| — | — | — | 4·11 | — | — | — | — | — |
| — | — | — | 1·23 | 1·34 | — 0·11 | — | — | — |
| — | — | — | 2·82 | 2·90 | — 0·08 | — | — | — |
| — | — | — | 1·57 | 1·54 | + 0·03 | 1·34 | 1·40 | 0·06 |
| — | — | — | 0·02507 | — | — | — | — | — |
| 0·00922 | — | — | 0·01742 | 0·01743 | — 0·00001 | — | — | — |
| 0·00751 | 0·00751 | 0·0 | 0·01168 | 0·01167 | + 0·00001 | 0·00727 | 0·00728 | 0·00001 |
| 0·00648 | — | — | 0·00799 | — | — | 0·00558 | 0·00558 | 0·0 |
| — | — | — | 38·9 | — | — | — | — | — |
| 108·5 | — | — | 57·4 | 57·4 | 0·0 | — | — | — |
| 133·2 | 133·2 | 0·0 | 85·7 | 85·7 | 0·0 | 137·5 | 137·4 | 0·1 |
| 154·4 | — | — | 125·2 | — | — | 179·3 | 179·3 | 0·0 |
| — | — | — | 93·4 | — | — | — | — | — |
| 35·1 | — | — | 68·5 | — | — | — | — | — |
| 30·35 | — | — | 50·5 | — | — | 30·8 | 30·8 | — |
| 28·35 | — | — | 37·6 | — | — | 26·6 | 26·6 | — |
| — | — | — | 0·88630 | — | — | 0·83559 | 1·22101 | — |
| — | — | — | 1 A | — | — | 2 A | 5 C | — |
| VII | — | — | X | — | — | XI | XI | — |
| — | — | — | 0·000880 | — | — | 0·000790 | 0·000815 | 0·000025 |
| — | | | 8 | | | — | | |

ist der mögliche Fehler zwischen $\frac{1}{242}$ und $\frac{1}{5266}$, den in $^1/_{20}$ Sekunden genommenen extremen Zeiten, die wir bei diesen Viskositätsmessungen beobachteten (Dibromäthylen und Diäthyldiacetyltartrat), gelegen. In Zehntausendsteln haben wir $\frac{41{\cdot}32}{10000}$ und $\frac{1{\cdot}90}{10000}$. Danach sind die extremen mittlern Fehler der Viskositäten zwischen $\pm\frac{\sqrt{24{\cdot}73^2+41{\cdot}32^2}}{10000} = \pm\frac{48{\cdot}16}{10000}$ und $\pm\frac{\sqrt{15{\cdot}49^2+1{\cdot}90^2}}{10000} = \pm\frac{15{\cdot}79}{10000}$ gelegen, deren Mittel $= \frac{32{\cdot}98}{10000}$ oder $\frac{1}{300}$ ist.

Wenn nun die Viskositäts- und Dichteresultate eine ganz bedeutend höhere Übereinstimmung zeigen, so liegt dies wohl nur an der gleichmässigen Arbeitsweise.

Im allgemeinen geben unsere Messungen Zahlen für die bestimmten Konstanten, die denen anderer Autoren gleich oder um die Grösse der Versuchsfehler davon verschieden sind.

Diäthyldiacetyltartrat

| | | I beob. | I berechnet | I Differenz | II beob. | II berechnet | II Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 67·3° | 0·8333 | — | — | 0·8465 | — | — |
| | 82·2 | 0·8448 | 0·8443 | + 0·0005 | 0·8584 | 0·8598 | — 0·0014 |
| | 99·0 | 0·8570 | — | — | 0·8706 | — | — |
| Dichte bei | 67·3 | 1·1435 | — | — | 1·1248 | — | — |
| | 82·2 | 1·1279 | 1·1287 | — 0·0008 | 1·1143 | 1·1126 | + 0·0017 |
| | 99·0 | 1·1119 | — | — | 1·0988 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 67·3 bis 82·2 | 1·39 | 1·32 | + 0·07 | 1·40 | 1·56 | — 0·16 |
| | „ „ 99·0 | 2·84 | — | — | 2·84 | — | — |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·44 | 1·50 | — 0·06 | 1·41 | 1·25 | + 0·16 |
| Viskosität bei | 67·3 | 0·01329 | — | — | 0·02013 | — | — |
| | 82·2 | 0·00995 | 0·00996 | — 0·00001 | 0·01417 | 0·01414 | + 0·00003 |
| | 99·0 | 0·00774 | — | — | 0·01039 | — | — |
| Fluidität bei | 67·3 | 75·3 | — | — | 49·7 | — | — |
| | 82·2 | 100·5 | 100·4 | + 0·1 | 70·6 | 70·7 | — 0·1 |
| | 99·0 | 129·1 | — | — | 96·3 | — | — |
| Fallzeit bei | 67·3 | 54·7 | | | 69·7 | | |
| | 82·2 | 45·4 | | | 76·0 | | |
| | 99·0 | 37·6 | | | 82·5 | | |
| g des Gemisches | | 0·95292 | | | 0·95658 | | |
| Tartrat Gewichts % | | 24·80 | | | 52·45 | | |
| Tartrat Mol % | | 12·27 | | | 31·87 | | |
| Dilatometer | | 1 A | | | 2 A | | |
| Viskosimeter | | IX | | | X | | |
| Modul $k$ | | 0·000872 | | | 0·000728 | | |

Diäthyldiacetyltartrat

| | | I beob. | I berechnet | I Differenz | II beob. | II berechnet | II Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 67·3° | 0·8392 | — | — | 0·8480 | — | — |
| | 82·2 | 0·8486 | 0·8474 | + 0·0012 | 0·8589 | 0·8590 | — 0·0001 |
| | 99·0 | 0·8597 | — | — | 0·8719 | — | — |
| Dichte bei | 67·3 | 1·0727 | — | — | 1·1087 | — | — |
| | 82·2 | 1·0623 | 1·0608 | + 0·0015 | 1·0944 | 1·0945 | — 0·0001 |
| | 99·0 | 1·0473 | — | — | 1·0783 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 67·3 bis 82·2 | 0·97 | 1·12 | — 0·15 | 1·29 | 1·30 | — 0·01 |
| | „ „ 99·0 | 2·43 | — | — | 2·81 | — | — |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·44 | 1·29 | + 0·15 | 1·49 | 1·50 | — 0·01 |
| Viskosität bei | 67·3 | 0·01385 | — | — | 0·02026 | — | — |
| | 82·2 | 0·01125 | 0·01123 | + 0·00002 | 0·01466 | 0·01466 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00853 | — | — | 0·01042 | — | — |
| Fluidität bei | 67·3 | 72·2 | — | — | 49·4 | — | — |
| | 82·2 | 88·9 | 89·0 | — 0·1 | 68·2 | 68·2 | 0·0 |
| | 99·0 | 117·2 | — | — | 96·0 | — | — |
| Fallzeit bei | 67·3 | 103·7 | | | 59·6 | | |
| | 82·2 | 87·6 | | | 46·4 | | |
| | 99·0 | 71·7 | | | 36·3 | | |
| g des Gemisches | | 0·90028 | | | 0·94015 | | |
| Tartrat Gewichts % | | 25·92 | | | 49·32 | | |
| Tartrat Mol % | | 14·18 | | | 31·49 | | |
| Dilatometer | | 3 A | | | 2 A | | |
| Viskosimeter | | VII | | | I | | |
| Modul $k$ | | 0·000750 | | | 0·000863 | | |

und Nitrobenzol. (Kurvenblatt 9.)

| III beob. | III berechnet | III Differenz | IV beob. | IV berechnet | IV Differenz | V beob. | V berechnet | V Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8225 | — | — | 1·0034 | — | — | 1·0479 | — | — |
| 0·8334 | 0·8334 | 0·0 | 1·0162 | 1·0172 | — 0·0010 | 1·0633 | 1·0638 | — 0·0005 |
| 0·8461 | — | — | 1·0333 | — | — | 1·0802 | — | — |
| 1·1310 | — | — | 1·1198 | — | — | 1·1439 | — | — |
| 1·1161 | 1·1161 | 0·0 | 1·1057 | 1·1046 | + 0·0011 | 1·1273 | 1·1270 | + 0·0003 |
| 1·0994 | — | — | 1·0875 | — | — | 1·1080 | — | — |
| 1·33 | 1·33 | 0·0 | 1·27 | 1·37 | — 0·10 | 1·47 | 1·52 | — 0·05 |
| 2·87 | — | — | 2·97 | — | — | 3·08 | — | — |
| 1·52 | 1·52 | 0·0 | 1·68 | 1·58 | + 0·10 | 1·59 | 1·54 | + 0·05 |
| 0·02785 | — | — | 0·04921 | — | — | 0·07153 | — | — |
| 0·01982 | 0·01982 | 0·0 | 0·03084 | 0·03081 | + 0·00003 | 0·04069 | 0·04068 | + 0·00001 |
| 0·01310 | — | — | 0·01960 | — | — | 0·02477 | — | — |
| 35·9 | — | — | 20·3 | — | — | 14·0 | — | — |
| 50·5 | 50·5 | 0·0 | 32·4 | 32·5 | — 0·1 | 24·6 | 24·6 | 0·0 |
| 76·4 | — | — | 51·0 | — | — | 40·4 | — | — |
| 71·5 | | | 143·3 | | | 254·0 | | |
| 77·0 | | | 96·6 | | | 159·3 | | |
| 83·5 | | | 67·7 | | | 105·7 | | |
| 0·93017 | | | 1·12367 | | | 1·19868 | | |
| 70·91 | | | 82·95 | | | 92·74 | | |
| 49·88 | | | 67·10 | | | 84·41 | | |
| 3 A | | | 4 A | | | 5 B | | |
| XI | | | I | | | X | | |
| 0·000880 | | | 0·000911 | | | 0·000990 | | |

und *m*-Nitrotoluol. (Kurvenblatt 10.)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8551 | — | — | 0·8152 | — | — | 0·9765 | — | — |
| 0·8648 | 0·8659 | — 0·0011 | 0·8247 | 0·8253 | — 0·0006 | 0·9894 | 0·9897 | — 0·0003 |
| 0·8786 | — | — | 0·8385 | — | — | 1·0050 | — | — |
| 0·1071 | — | — | 1·1099 | — | — | 1·1110 | — | — |
| 1·0948 | 1·0933 | + 0·0015 | 1·0970 | 1·0961 | + 0·0009 | 1·0966 | 1·0962 | + 0·0004 |
| 1·0776 | — | — | 1·0789 | — | — | 1·0800 | — | — |
| 1·13 | 1·26 | — 0·13 | 1·17 | 1·25 | — 0·08 | 1·32 | 1·34 | — 0·02 |
| 2·74 | — | — | 2·87 | — | — | 2·91 | — | — |
| 1·59 | 1·45 | + 0·14 | 1·67 | 1·59 | + 0·08 | 1·57 | 1·55 | + 0·02 |
| 0·03240 | — | — | 0·04593 | — | — | 0·07606 | — | — |
| 0·02208 | 0·02205 | + 0·00003 | 0·02936 | 0·02933 | + 0·00003 | 0·04318 | 0·04317 | + 0·00001 |
| 0·01526 | — | — | 0·01888 | — | — | 0·02692 | — | — |
| 30·9 | — | — | 21·8 | — | — | 13·2 | — | — |
| 45·2 | 45·4 | — 0·2 | 34·1 | 34·1 | 0.0 | 23·2 | 23·2 | 0·0 |
| 65·5 | — | — | 53·0 | — | — | 37·2 | — | — |
| 137·8 | — | — | 136·2 | — | — | 322·3 | — | — |
| 103·7 | — | — | 92·7 | — | — | 202·4 | — | — |
| 76·5 | — | — | 65·7 | — | — | 134·6 | — | — |
| 0·94675 | — | — | 0·90472 | — | — | 1·08495 | — | — |
| 67·74 | — | — | 80·77 | — | — | 92·18 | — | — |
| 49·80 | — | — | 66·49 | — | — | 84·77 | — | — |
| 1 A | — | — | 3 A | — | — | 4 A | — | — |
| IX | — | — | I | — | — | IX | — | — |
| 0·000841 | — | — | 0·000879 | — | — | 0·000894 | — | — |

Diäthyldiacetyltartrat

| | | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| Volumen bei | 67·3° | 1·5635 | — | — | 1·4708 | — | — |
| | 82·2 | 1·5888 | 1·5873 | + 0·0015 | 1·4925 | 1·4929 | — 0·0004 |
| | 99·0 | 1·6150 | — | — | 1·5186 | — | — |
| Dichte bei | 67·3 | 1·9317 | — | — | 1·7390 | — | — |
| | 82·2 | 1·9010 | 1·9027 | — 0·0017 | 1·7137 | 1·7133 | + 0·0004 |
| | 99·0 | 1·8701 | — | — | 1·6844 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 67·3 bis 82·2 | 1·61 | 1·52 | + 0·09 | 1·48 | 1·50 | — 0·02 |
| | „ „ 99·0 | 3·29 | — | — | 3·25 | — | — |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·65 | 1·74 | — 0·09 | 1·74 | 1·72 | + 0·02 |
| Viskosität bei | 67·3 | 0·01305 | — | — | 0·01041 | — | — |
| | 82·2 | 0·01058 | 0·01059 | — 0·00001 | 0·00835 | 0·00835 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00921 | — | — | 0·00651 | — | — |
| Fluidität bei | 67·3 | 76·6 | — | — | 96·0 | — | — |
| | 82·2 | 94·5 | 94·5 | 0·0 | 119·8 | 119·8 | 0·0 |
| | 99·0 | 108·5 | — | — | 153·7 | — | — |
| Fallzeit bei | 67·3 | 31·8 | — | — | 48·1 | — | — |
| | 82·2 | 28·6 | — | — | 40·3 | — | — |
| | 99·0 | 26·6 | — | — | 34·0 | — | — |
| g des Gemisches | | 3·02027 | — | — | 2·55780 | — | — |
| Tartrat Gewichts-% | | 8·43 | — | — | 21·62 | — | — |
| Tartrat Mol-% | | 5·63 | — | — | 15·16 | — | — |
| Dilatometer | | 4 C | — | — | 3 C | — | — |
| Viskosimeter | | IX | — | — | VII | — | — |
| Modul $k$ | | 0·001006 | — | — | 0·000992 | — | — |

Diäthyldiacetyltartrat

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 55·6° | 0·7884 | — | — | 1·0267 | — | — |
| | 67·3 | 0·7967 | 0·7963 | + 0·0004 | 1·0375 | 1·0375 | 0·0 |
| | 82·2 | 0·8063 | 0·8065 | — 0·0002 | 1·0506 | 1·0510 | — 0·0004 |
| | 99·0 | 0·8183 | — | — | 1·0670 | — | — |
| Dichte bei | 55·6 | 1·0697 | — | — | 1·1170 | — | — |
| | 67·3 | 1·0586 | 1·0592 | — 0·0006 | 1·1054 | 1·1056 | — 0·0002 |
| | 82·2 | 1·0461 | 1·0458 | + 0·0003 | 1·0917 | 1·0912 | + 0·0005 |
| | 99·0 | 1·0307 | — | — | 1·0749 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 55·6 bis 67·3 | 1·05 | 1·00 | + 0·05 | 1·02 | 1·03 | — 0·01 |
| | „ „ 82·2 | 2·27 | 2·29 | — 0·02 | 2·32 | 2·36 | — 0·04 |
| | „ „ 99·0 | 3·75 | — | — | 3·92 | — | — |
| | 67·3 „ 82·2 | 1·20 | 1·28 | — 0·08 | 1·25 | 1·32 | — 0·07 |
| | „ „ 99·0 | 2·71 | 2·77 | — 0·06 | 2·83 | 2·86 | — 0·03 |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·49 | 1·39 | + 0·10 | 1·56 | 1·52 | + 0·04 |
| Viskosität bei | 55·6 | 0·02878 | — | — | 0·05123 | — | — |
| | 67·3 | 0·02017 | 0·02018 | — 0·00001 | 0·03332 | 0·03333 | — 0·00001 |
| | 82·2 | 0·01416 | 0·01415 | + 0·00001 | 0·02228 | 0·02227 | + 0·00001 |
| | 99·0 | 0·00968 | — | — | 0·01443 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6 | 34·7 | — | — | 19·5 | — | — |
| | 67·3 | 49·6 | 49·6 | 0·0 | 30·0 | 30·0 | 0·0 |
| | 82·2 | 70·6 | 70·6 | 0·0 | 44·9 | 44·9 | 0·0 |
| | 99·0 | 103·3 | — | — | 69·3 | — | — |

und Äthylenbromid. (Kurvenblatt 11.)

| III | | | IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 1·5851 | — | — | 1·3403 | — | — | 1·3742 | — | — |
| 1·6089 | 1·6082 | + 0·0007 | 1·3588 | 1·3590 | — 0·0002 | 1·3939 | 1·3934 | + 0·0005 |
| 1·6351 | — | — | 1·3807 | — | — | 1·4157 | — | — |
| 1·4083 | — | — | 1·2437 | — | — | 1·1504 | — | — |
| 1·3875 | 1·3881 | — 0·0006 | 1·2268 | 1·2266 | + 0·0002 | 1·1341 | 1·1345 | — 0·0004 |
| 1·3652 | — | — | 1·2074 | — | — | 1·1166 | — | — |
| 1·50 | 1·46 | + 0·04 | 1·38 | 1·39 | — 0·01 | 1·43 | 1·40 | + 0·03 |
| 3·16 | — | — | 3·01 | — | — | 3·02 | — | — |
| 1·63 | 1·67 | — 0·04 | 1·61 | 1·60 | + 0·01 | 1·57 | 1·60 | — 0·03 |
| 0·03569 | — | — | 0·04299 | — | — | 0·07021 | — | — |
| 0·02373 | 0·02374 | — 0·00001 | 0·02753 | 0·02753 | 0·0 | 0·04097 | 0·04098 | — 0·00001 |
| 0·01704 | — | — | 0·01771 | — | — | 0·02441 | — | — |
| 28·0 | — | — | 23·3 | — | — | 14·2 | — | — |
| 42·1 | 42·1 | 0·0 | 36·3 | 36·3 | 0·0 | 24·4 | 24·4 | 0·0 |
| 58·7 | — | — | 56·5 | — | — | 41·0 | — | — |
| 19·3 | — | — | 277·6 | — | — | 490·1 | — | — |
| 87·9 | — | — | 185·7 | — | — | 298·9 | — | — |
| 67·4 | — | — | 129·1 | — | — | 192·4 | — | — |
| 2·23236 | — | — | 1·66697 | — | — | 1·58083 | — | — |
| 53·79 | — | — | 76·58 | — | — | 92·34 | — | — |
| 42·99 | — | — | 67·93 | — | — | 88·65 | — | — |
| 4 C | — | — | 5 C | — | — | 3 C | — | — |
| IX | — | — | VII | — | — | VII | — | — |
| 0·000966 | — | — | 0·000922 | — | — | 0·000925 | — | — |

und Phenol. (Kurvenblatt 12.)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8211 | — | — | 0·8122 | — | — | 0·8285 | — | — |
| 0·8290 | 0·8297 | — 0·0007 | 0·8202 | 0·8207 | — 0·0005 | 0·8371 | 0·8376 | — 0·0005 |
| 0·8412 | 0·8409 | + 0·0003 | 0·8324 | 0·8318 | + 0·0006 | 0·8495 | 0·8495 | 0·0 |
| 0·8538 | — | — | 0·8447 | — | — | 0·8633 | — | — |
| 1·0982 | — | — | 1·1109 | — | — | 1·1206 | — | — |
| 1·0866 | 1·0868 | — 0·0002 | 1·1002 | 1·0994 | + 0·0008 | 1·1091 | 1·1084 | + 0·0007 |
| 1·0720 | 1·0724 | — 0·0004 | 1·0840 | 1·0847 | — 0·0007 | 1·0929 | 1·0929 | 0·0 |
| 1·0562 | — | — | 1·0682 | — | — | 1·0754 | — | — |
| 0·96 | 1·04 | — 0·08 | 0·91 | 1·05 | — 0·14 | 1·03 | 1·10 | — 0·07 |
| 2·44 | 2·40 | + 0·04 | 2·48 | 2·42 | + 0·06 | 2·53 | 2·53 | 0·0 |
| 3·98 | — | — | 4·00 | — | — | 4·20 | — | — |
| 1·47 | 1·34 | + 0·13 | 1·49 | 1·35 | + 0·14 | 1·48 | 1·42 | + 0·06 |
| 2·99 | 2·90 | + 0·09 | 3·00 | 2·92 | + 0·08 | 3·14 | 3·07 | + 0·07 |
| 1·50 | 1·54 | — 0·04 | 1·48 | 1·55 | — 0·07 | 1·63 | 1·63 | 0·0 |
| 0·08334 | — | — | 0·09743 | — | — | 0·12129 | — | — |
| 0·05294 | 0·05295 | — 0·00001 | 0·06122 | 0·06117 | + 0·00005 | 0·07005 | 0·07001 | + 0·00004 |
| 0·03093 | 0·03094 | — 0·00001 | 0·03480 | 0·03483 | — 0·00003 | 0·04065 | 0·04065 | 0·0 |
| 0·02201 | — | — | 0·02182 | — | — | 0·02483 | — | — |
| 12·0 | — | — | 10·3 | — | — | 8·2 | — | — |
| 18·9 | 18·9 | 0·0 | 16·3 | 16·4 | — 0·1 | 14·3 | 14·3 | 0·0 |
| 32·3 | 32·3 | 0·0 | 28·7 | 28·7 | 0·0 | 24·6 | 24·6 | 0·0 |
| 45·4 | — | — | 45·8 | — | — | 40·3 | — | — |

| | | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| Fallzeit bei | 55·6 | 213·1 | — | — | 142·0 | — | — |
| | 67·3 | 153·0 | — | — | 98·3 | — | — |
| | 82·2 | 112·0 | — | — | 70·7 | — | — |
| | 99·0 | 82·7 | — | — | 50·4 | — | — |
| *gr* des Gemisches | | 0·84342 | — | — | 1·14687 | — | — |
| Tartrat Gewichts-% | | 30·87 | — | — | 55·45 | — | — |
| Tartrat Mol-% | | 12·64 | — | — | 28·75 | — | — |
| Dilatometer | | 3 A | — | — | 5 B | — | — |
| Viskosität | | VII | — | — | III | — | — |
| Modul *k* | | 0·000841 | — | — | 0·000869 | — | — |

Diäthyldiacetyltartrat und Naphtalin. (Kurvenblatt 13.)

| | | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 82·2 | 0·8189 | 0·8505 | 0·9769 | 0·8170 | 0·8264 |
| | 99·0 | 0·8308 | 0·8592 | 0·9919 | 0·8295 | 0·8390 |
| Dichte bei | 82·2 | 1·0142 | 1·0321 | 1·0593 | 1·0377 | 1·0869 |
| | 99·0 | 0·9997 | 1·0217 | 1·0433 | 1·0221 | 1·0705 |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 82·2 bis 99·0 | 1·45 | 1·02 | 1·53 | 1·52 | 1·52 |
| Viskosität bei | 82·2 | 0·01374 | 0·01567 | 0·02116 | 0·03593 | 0·03912 |
| | 99·0 | 0·01009 | 0·01119 | 0·01405 | 0·02316 | 0·02358 |
| Fluidität bei | 82·2 | 72·8 | 63·8 | 47·3 | 27·8 | 25·6 |
| | 99·0 | 99·2 | 89·3 | 71·2 | 43·2 | 42·4 |
| Fallzeit bei | 82·2 | 112·1 | 67·0 | 99·3 | 286·5 | 179·0 |
| | 99·0 | 88·8 | 51·8 | 72·7 | 199·4 | 118·9 |
| g des Gemisches | | 0·83055 | 0·87784 | 1·03482 | 0·84781 | 0·89809 |
| optisch aktive Substanz Gewichts-% | | 31·74 | 52·89 | 69·49 | 82·34 | 91·9 |
| optisch aktive Substanz Mol-% | | 17·03 | 33·13 | 50·12 | 67·30 | 83·4 |
| Dilatometer | | 3 A | 1 A | 4 A | 3 A | 2 A |
| Viskosimeter | | VII | X | VIII | VII | VIII |

Menthol und

| | | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| Volumen bei | 55·6 | 0·8069 | — | — | 0·7610 | — | — |
| | 74·6 | 0·8206 | 0·8206 | 0·0 | 0·7737 | 0·7742 | — 0·0005 |
| | 82·2 | 0·8264 | 0·8263 | + 0·0001 | 0·7794 | 0·7796 | — 0·0002 |
| | 99·0 | 0·8390 | — | — | 0·7919 | — | — |
| Dichte bei | 55·6 | 1·1215 | — | — | 1·0374 | — | — |
| | 74·6 | 1·1028 | 1·1028 | 0·0 | 1·0202 | 1·0195 | + 0·0007 |
| | 82·2 | 1·0951 | 1·0952 | — 0·0001 | 1·0127 | 1·0125 | + 0·0002 |
| | 99·0 | 1·0786 | — | — | 0·9968 | — | — |

| III | | | IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 38·6 | — | — | 341·3 | — | — | 857·3 | — | — |
| 29·4 | — | — | 226·0 | — | — | 507·2 | — | — |
| 48·3 | — | — | 141·7 | — | — | 307·8 | — | — |
| 12·5 | — | — | 96·6 | — | — | 203·3 | — | — |
| 0·90174 | — | — | 0·90231 | — | — | 0·92840 | — | — |
| 68·37 | — | — | 84·38 | — | — | 94·58 | — | — |
| 41·20 | — | — | 63·65 | — | — | 84·98 | — | — |
| 2 A | — | — | 3 A | — | — | 1 A | — | — |
| IX | — | — | X | — | — | VII | — | — |
| 0·000882 | — | — | 0·000887 | — | — | 0·000927 | — | — |

Menthol und Naphtalin. (Kurvenblatt 15.)

| I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·8185 | 0·9130 | 0·8492 | 1·0242 | 0·9636 | 0·8309 |
| 0·8432 | 0·9264 | 0·8569 | 1·0410 | 0·9802 | 0·8438 |
| 0·9683 | 0·9260 | 0·8958 | 0·8830 | 0·8666 | 0·8584 |
| 0·9399 | 0·9127 | 0·8877 | 0·8687 | 0·8519 | 0·8452 |
| 3·02 | 1·46 | 0·90 | 1·65 | 1·72 | 1·56 |
| 0·00854 | 0·00789 | 0·00975 | 0·01142 | 0·01321 | 0·01571 |
| 0·00640 | 0·00588 | 0·00718 | 0·00763 | 0·00808 | 0·00914 |
| 117·1 | 126·8 | 102·5 | 87·5 | 75·7 | 63·7 |
| 156·4 | 170·0 | 139·7 | 131·0 | 123·8 | 109·5 |
| 60·6 | 29·5 | 90·1 | 88·9 | 52·8 | 63·4 |
| 50·4 | 24·2 | 71·0 | 65·1 | 35·6 | 40·6 |
| 0·79259 | 0·84547 | 0·76071 | 0·90435 | 0·83508 | 0·71317 |
| 19·40 | 35·87 | 54·17 | 69·89 | 84·76 | 92·63 |
| 16·49 | 31·45 | 49·52 | 65·63 | 82·02 | 91·16 |
| 3 A | 5 A | 2 A | 4 A | 5 A | 3 A |
| IV | I | VII | IV | I | I |

und Nitrobenzol. (Kurvenblatt 14.)

| III | | | IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 0·9271 | — | — | 0·8736 | — | — | 0·8105 | — | — |
| 0·9445 | 0·9425 | + 0·0020 | 0·8886 | 0·8891 | — 0·0005 | 0·8231 | 0·8249 | — 0·0018 |
| 0·9506 | 0·9488 | — 0·0018 | 0·8950 | 0·8954 | — 0·0004 | 0·8298 | 0·8308 | — 0·0010 |
| 0·9631 | — | — | 0·9099 | — | — | 0·8442 | — | — |
| 0·9915 | — | — | 0·9442 | — | — | 0·9011 | — | — |
| 0·9730 | 0·9753 | — 0·0023 | 0·9282 | 0·9277 | + 0·0005 | 0·8874 | 0·8854 | + 0·0020 |
| 0·9688 | 0·9670 | + 0·0018 | 0·9215 | 0·9211 | + 0·0004 | 0·8801 | 0·8791 | + 0·0010 |
| 0·9545 | — | — | 0·9065 | — | — | 0·8652 | — | — |

| | | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 55·6 bis 74·6° | 1·69 | 1·70 | — 0·01 | 1·66 | 1·73 | — 0·07 |
| | „ „ 82·2 | 2·41 | 2·40 | + 0·01 | 2·42 | 2·44 | — 0·02 |
| | „ „ 99·0 | 3·98 | — | — | 4·04 | — | — |
| | 74·6 „ 82·2 | 0·70 | 0·69 | + 0·01 | 0·73 | 0·70 | + 0·03 |
| | „ „ 99·0 | 2·24 | 2·24 | 0·0 | 2·35 | 2·28 | + 0·07 |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·52 | 1·53 | — 0·01 | 1·59 | 1·57 | + 0·02 |
| Viskosität bei | 55·6 | 0·01001 | — | — | 0·01340 | — | — |
| | 74·6 | 0·00749 | 0·00749 | 0·0 | 0·00982 | 0·00982 | 0·0 |
| | 82·2 | 0·00672 | 0·00672 | 0·0 | 0·00857 | 0·00857 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00534 | — | — | 0·00663 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6 | 99·9 | — | — | 74·7 | — | — |
| | 74·6 | 133·5 | 133·5 | 0·0 | 101·8 | 101·8 | 0·0 |
| | 82·2 | 148·9 | 148·9 | 0·0 | 116·7 | 116·7 | 0·0 |
| | 99·0 | 186·1 | — | — | 150·9 | — | — |
| Fallzeit bei | 55·6 | 39·3 | — | — | 102·3 | — | — |
| | 74·6 | 32·4 | — | — | 78·1 | — | — |
| | 82·2 | 30·5 | — | — | 70·0 | — | — |
| | 99·0 | 26·9 | — | — | 58·5 | — | — |
| g des Gemisches | | 0·90493 | — | — | 0·78935 | — | — |
| Menthol Gewichts-% | | 11·33 | — | — | 36·12 | — | — |
| Menthol Mol-% | | 9·15 | — | — | 30·84 | — | — |
| Dilatometer | | 2 A | — | — | 3 A | — | — |
| Viskosimeter | | VIII | — | — | VII | — | — |
| Modul $k$ | | 0·000881 | — | — | 0·000898 | — | — |

Menthol und

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen bei | 55·6° | 0·7610 | — | — | 0·9355 | — | — |
| | 74·6 | 0·7725 | 0·7727 | — 0·0002 | 0·9489 | 0·9516 | — 0·0027 |
| | 82·2 | 0·7788 | 0·7781 | + 0·0007 | 0·9590 | 0·9589 | + 0·0002 |
| | 99·0 | 0·7913 | — | — | 0·9733 | — | — |
| Dichte bei | 55·6 | 0·9508 | — | — | 0·9234 | — | — |
| | 74·6 | 0·9345 | 0·9346 | — 0·0001 | 0·9103 | 0·9077 | + 0·0026 |
| | 82·2 | 0·9272 | 0·9281 | — 0·0009 | 0·9007 | 0·9009 | — 0·0002 |
| | 99·0 | 0·9126 | — | — | 0·8875 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 55·6 bis 74·6 | 1·51 | 1·53 | — 0·02 | 1·44 | 1·73 | — 0·29 |
| | „ „ 82·2 | 2·34 | 2·24 | + 0·10 | 2·51 | 2·50 | + 0·01 |
| | „ „ 99·0 | 3·98 | — | — | 4·04 | — | — |
| | 74·6 „ 82·2 | 0·82 | 0·70 | + 0·12 | 1·06 | 0·75 | + 0·31 |
| | „ „ 99·0 | 2·43 | 2·41 | + 0·02 | 2·57 | 2·27 | + 0·30 |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·60 | 1·60 | 0·0 | 1·49 | 1·51 | — 0·02 |
| Viskosität bei | 55·6 | 0·01275 | — | — | 0·01461 | — | — |
| | 74·6 | 0·00901 | 0·00901 | 0·0 | 0·01099 | 0·01095 | + 0·00004 |
| | 82·2 | 0·00799 | 0·00800 | — 0·00001 | 0·00857 | 0·00857 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00601 | — | — | 0·00660 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6 | 78·4 | — | — | 68·5 | — | — |
| | 74·6 | 111·0 | 111·0 | 0·0 | 91·0 | 91·3 | — 0·2 |
| | 82·2 | 125·2 | 125·1 | + 0·1 | 116·8 | 116·7 | + 0·1 |
| | 99·0 | 166·4 | — | — | 151·5 | — | — |

| III | | | IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 1·90 | 1·66 | + 0·24 | 1·72 | 1·78 | — 0·06 | 1·55 | 1·77 | — 0·22 |
| 2·54 | 2·34 | + 0·20 | 2·46 | 2·51 | — 0·05 | 2·39 | 2·50 | — 0·11 |
| 3·88 | — | — | 4·16 | — | — | 4·15 | — | — |
| 0·63 | 0·67 | — 0·04 | 0·73 | 0·67 | + 0·06 | 0·82 | 0·72 | + 0·10 |
| 1·94 | 2·18 | — 0·24 | 2·40 | 2·34 | + 0·06 | 2·56 | 2·33 | + 0·23 |
| 1·31 | 1·50 | — 0·19 | 1·65 | 1·61 | + 0·04 | 1·72 | 1·61 | + 0·11 |
| 0·01858 | — | — | 0·02107 | — | — | 0·03734 | — | — |
| 0·01149 | 0·01151 | — 0·00002 | 0·01195 | 0·01194 | + 0·00001 | 0·01542 | 0·01539 | + 0·00003 |
| 0·00980 | 0·00982 | — 0·00002 | 0·01000 | 0·01000 | 0·0 | 0·01168 | 0·01166 | + 0·00002 |
| 0·00732 | — | — | 0·00698 | — | — | 0·00730 | — | — |
| 53·8 | — | — | 47·5 | — | — | 26·8 | — | — |
| 87·1 | 86·9 | + 0·2 | 83·7 | 83·8 | — 0·1 | 64·8 | 64·9 | — 0·1 |
| 102·0 | 101·8 | + 0·2 | 100·0 | 100·0 | 0·0 | 85·6 | 85·7 | — 0·1 |
| 136·6 | — | — | 143·4 | — | — | 137·0 | — | — |
| 83·6 | — | — | 69·1 | — | — | 416·2 | — | — |
| 57·5 | — | — | 44·0 | — | — | 195·1 | — | — |
| 52·1 | — | — | 37·6 | — | — | 159·0 | — | — |
| 41·4 | — | — | 28·9 | — | — | 109·5 | — | — |
| 0·91926 | — | — | 0·82479 | — | — | 0·73036 | — | — |
| 51·11 | — | — | 68·61 | — | — | 86·73 | — | — |
| 45·17 | — | — | 63·27 | — | — | 83·74 | — | — |
| 4 A | — | — | 4 A | — | — | 5 A | — | — |
| IX | — | — | I | — | — | II | — | — |
| 0·000861 | — | — | 0·000920 | — | — | 0·000919 | — | — |

Anethol. (Kurvenblatt 16.)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8317 | — | — | 0·8646 | — | — | 0·7879 | — | — |
| 0·8472 | 0·8469 | + 0·0003 | 0·8784 | 0·8799 | — 0·0015 | 0·8009 | 0·8015 | — 0·0006 |
| 0·8534 | 0·8532 | + 0·0002 | 0·8860 | 0·8862 | — 0·0002 | 0·8071 | 0·8071 | 0·0 |
| 0·8673 | — | — | 0·9004 | — | — | 0·8197 | — | — |
| 0·9072 | — | — | 0·8943 | — | — | 0·8811 | — | — |
| 0·8906 | 0·8900 | + 0 0006 | 0·8803 | 0·8788 | + 0·0015 | 0·8668 | 0·8661 | + 0·0007 |
| 0·8841 | 0·8844 | + 0·0003 | 0·8727 | 0·8725 | + 0·0002 | 0·8601 | 0·8601 | 0·0 |
| 0·8700 | — | — | 0·8588 | — | — | 0·8469 | — | — |
| 1·86 | 1·83 | + 0·03 | 1·60 | 1·77 | — 0·17 | 1·64 | 1·72 | — 0·08 |
| 2·62 | 2·58 | + 0·04 | 2·48 | 2·50 | — 0·02 | 2·43 | 2·43 | 0·0 |
| 4·28 | — | — | 4·14 | — | — | 4·03 | — | — |
| 0·73 | 0·74 | — 0·01 | 0·86 | 0·71 | + 0·15 | 0·77 | 0·70 | + 0·07 |
| 2·37 | 2·40 | — 0·03 | 2·49 | 2·33 | + 0·16 | 2·35 | 2·27 | + 0·08 |
| 1·63 | 1·65 | — 0·02 | 1·61 | 1·60 | + 0·01 | 1·56 | 1·56 | 0·0 |
| 0·01659 | — | — | 0·02129 | — | — | 0·03516 | — | — |
| 0·00989 | 0·00989 | 0·0 | 0·01185 | 0·01183 | + 0·00002 | 0·01811 | 0·01811 | 0·0 |
| 0·00901 | 0·00901 | 0·0 | 0·00980 | 0·00981 | — 0·00001 | 0·01432 | 0·01432 | 0·0 |
| 0·00609 | — | — | 0·00675 | — | — | 0·00915 | — | — |
| 60·4 | — | — | 47·0 | — | — | 28·4 | — | — |
| 101·1 | 101·1 | 0·0 | 84·4 | 84·5 | — 0·1 | 55·2 | 55·3 | — 0·1 |
| 111·0 | 111·0 | 0·0 | 102·0 | 102·1 | — 0·1 | 69·8 | 69·8 | 0·0 |
| 164·1 | — | — | 148·2 | — | — | 109·2 | — | — |

| | | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| Fallzeit bei | 55·6° | 86·4 | — | — | 124·4 | — | — |
| | 74·6 | 65·4 | — | — | 97·9 | — | — |
| | 82·2 | 59·2 | — | — | 78·1 | — | — |
| | 99·0 | 48·8 | — | — | 64·6 | — | — |
| g des Gemisches | | 0·72209 | — | — | 0·86382 | — | — |
| Menthol Gewichts-% | | 9·90 | — | — | 34·60 | — | — |
| Menthol Mol-% | | 9·44 | — | — | 33·41 | — | — |
| Dilatometer | | 3 A | — | — | 4 A | — | — |
| Viskosimeter | | IV | — | — | III | — | — |
| Modul $k$ | | 0·000898 | — | — | 0·000895 | — | — |
| | | | | | | Menthol und | |
| Volumen bei | 55·6° | 0·8529 | — | — | 0·7989 | — | — |
| | 74·6 | 0·8682 | 0·8682 | 0·0 | 0·8127 | 0·8128 | −0·0001 |
| | 82·2 | 0·8745 | 0·8745 | 0·0 | 0·8184 | 0·8184 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·8887 | — | — | 0·8313 | — | — |
| Dichte bei | 55·6 | 1·0270 | — | — | 0·9611 | — | — |
| | 74·6 | 1·0089 | 1·0089 | 0·0 | 0·9448 | 0·9447 | +0·0001 |
| | 82·2 | 1·0016 | 1·0016 | 0·0 | 0·9382 | 0·9382 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·9856 | — | — | 0·9237 | — | — |
| 100 ccm nehmen um ccm zu zwischen | 55·6 bis 74·6 | 1·80 | 1·80 | 0·0 | 1·74 | 1·74 | 0·0 |
| | „ „ 82·2 | 2·53 | 2·53 | 0·0 | 2·45 | 2·45 | 0·0 |
| | „ „ 99·0 | 4·20 | — | — | 4·06 | — | — |
| | 74·6 „ 82·2 | 0·72 | 0·72 | 0·0 | 0·70 | 0·70 | 0·0 |
| | „ „ 99·0 | 2·36 | 2·36 | 0·0 | 2·28 | 2·28 | 0·0 |
| | 82·2 „ 99·0 | 1·63 | 1·63 | 0·0 | 1·57 | 1·57 | 0·0 |
| Viskosität bei | 55·6 | 0·02634 | — | — | 0·03051 | — | — |
| | 74·6 | 0·01467 | 0·01467 | 0·0 | 0·01790 | 0·01790 | 0·0 |
| | 82·2 | 0·01235 | 0·01235 | 0·0 | 0·01453 | 0·01453 | 0·0 |
| | 99·0 | 0·00835 | — | — | 0·00986 | — | — |
| Fluidität bei | 55·6 | 38·0 | — | — | 32·8 | — | — |
| | 74·6 | 68·2 | 68·2 | 0·0 | 55·9 | 55·9 | 0·0 |
| | 82·2 | 81·0 | 81·0 | 0·0 | 68·8 | 68·8 | 0·0 |
| | 99·0 | 119·8 | — | — | 101·4 | — | — |
| Fallzeit bei | 55·6 | 79·4 | — | — | 249·6 | — | — |
| | 74·6 | 49·7 | — | — | 153·7 | — | — |
| | 82·2 | 42·7 | — | — | 127·2 | — | — |
| | 99·0 | 31·8 | — | — | 92·7 | — | — |
| g des Gemisches | | 0·87588 | — | — | 0·76782 | — | — |
| Menthol Gewichts-% | | 33·38 | — | — | 56·80 | — | — |
| Menthol Mol-% | | 14·12 | — | — | 38·72 | — | — |
| Dilatometer | | 1 A | — | — | 2 A | — | — |
| Viskosimeter | | I | — | — | III | — | — |
| Modul $k$ | | 0·000930 | — | — | 0·000898 | — | — |

| III | | | IV | | | V | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz | beobachtet | berechnet | Differenz |
| 56·5 | — | — | 73·7 | — | — | 257·1 | — | — |
| 37·95 | — | — | 46·0 | — | — | 141·8 | — | — |
| 35·3 | — | — | 38·9 | — | — | 114·4 | — | — |
| 26·3 | — | — | 29·5 | — | — | 80·1 | — | — |
| 0·75454 | — | — | 0·77325 | — | — | 0·69420 | — | — |
| 53·01 | — | — | 67·87 | — | — | 84·85 | — | — |
| 51·69 | — | — | 66·71 | — | — | 84·94 | — | — |
| 1 A | — | — | 5 A | — | — | 2 A | — | — |
| I | — | — | I | — | — | IV | — | — |
| 0·000945 | — | — | 0·000916 | — | — | 0·000893 | — | — |
| Methylurethan. (Kurvenblatt 17.) | | | | | | | | |
| 0·7905 | — | — | 0·9526 | — | — | 0·7891 | — | — |
| 0·8045 | 0·8045 | 0·0 | 0·9715 | 0·9708 | + 0·0007 | 0·8030 | 0·8030 | 0·0 |
| 0·8102 | 0·8102 | 0·0 | 0·9793 | 0·9783 | + 0·0010 | 0·8087 | 0·8087 | 0·0 |
| 0·8231 | — | — | 0·9953 | — | — | 0·8216 | — | — |
| 0·9234 | — | — | 0·9035 | — | — | 0·8840 | — | — |
| 0·9074 | 0·9074 | 0·0 | 0·8858 | 0·8865 | — 0·0007 | 0·8687 | 0·8687 | 0·0 |
| 0·9010 | 0·9010 | 0·0 | 0·8788 | 0·8797 | — 0·0009 | 0·8625 | 0·8625 | 0·0 |
| 0·8868 | — | — | 0·8648 | — | — | 0·8489 | — | — |
| 1·77 | 1·77 | 0·0 | 1·99 | 1·91 | + 0·08 | 1·77 | 1·77 | 0·0 |
| 2·49 | 2·49 | 0·0 | 2·80 | 2·70 | + 0·10 | 2·49 | 2·49 | 0·0 |
| 4·13 | — | — | 4·48 | — | — | 4·14 | — | — |
| 0·71 | 0·71 | 0·0 | 0·79 | 0·77 | + 0·2 | 0·71 | 0·71 | 0·0 |
| 2·32 | 2·32 | 0·0 | 2·44 | 2·51 | — 0·07 | 2·32 | 2·32 | 0·0 |
| 1·60 | 1·60 | 0·0 | 1·63 | 1·73 | — 0·10 | 1·60 | 1·60 | 0·0 |
| 0·03877 | — | — | 0·03864 | — | — | 0·04963 | — | — |
| 0·01680 | 0·01680 | 0·0 | 0·01874 | 0·01875 | — 0·00001 | 0·02359 | 0·02359 | 0·0 |
| 0·01340 | 0·01340 | 0·0 | 0·01494 | 0·01495 | — 0·00001 | 0·01835 | 0·01835 | 0·0 |
| 0·00855 | — | — | 0·01052 | — | — | 0·01128 | — | — |
| 25·8 | — | — | 25·9 | — | — | 20·2 | — | — |
| 59·5 | 59·5 | 0·0 | 53·4 | 53·3 | + 0·1 | 42·4 | 42·4 | 0·0 |
| 74·7 | 74·7 | 0·0 | 66·9 | 66·9 | 0·0 | 54·5 | 54·5 | 0·0 |
| 116·9 | — | — | 95·1 | — | — | 88·7 | — | — |
| 130·0 | — | — | 132·4 | — | — | 441·4 | — | — |
| 63·3 | — | — | 72·3 | — | — | 220·3 | — | — |
| 51·5 | — | — | 58·85 | — | — | 174·7 | — | — |
| 36·25 | — | — | 45·65 | — | — | 115·4 | — | — |
| 0·72996 | — | — | 0·86067 | — | — | 0·69753 | — | — |
| 74·28 | — | — | 84·39 | — | — | 92·46 | — | — |
| 58·13 | — | — | 72·21 | — | — | 85·50 | — | — |
| 3 A | — | — | 4 A | — | — | 2 A | — | — |
| I | — | — | I | — | — | III | — | — |
| 0·000913 | — | — | 0·000988 | — | — | 0·000914 | — | — |

**Diskussion der Resultate der Dichte- und Viskositätsmessungen.**

Die durch den grossen Massstab der Kurven stärker hervortretenden Versuchsfehler machen sich in Unregelmässigkeiten der Kurven geltend, welcher Umstand jedoch für die Allgemeinbeurteilung ohne Bedeutung ist. Die Messung einer grössern Anzahl von Gemischen unserer binären Systeme als fünf oder sechs, wie wir es taten, würde noch besser zeigen, dass diese Abweichungen und Wechsel von der regelmässigen Kurvenrichtung nur durch Versuchsfehler hervorgerufen werden, deren Grösse in der Regel an der Grenze der erreichbaren Genauigkeit gelegen ist.

Man sieht dann auch, dass die Mehrzahl der angegebenen Dilatationskurven sich ausserordentlich den klassischen Typen der Dilatationskurven *a*, *b*, *c*, *d* (Fig. 5) nähern, wo die grössten Wechsel in den Dichten am Anfangs- und Endast der Kurve stattfinden, also jenen Fällen, wo keine Molarverbindungen zwischen den beiden Komponenten vorhanden sind. Unsere Kurven gehen fast stets in regelmässiger Weise von der Komponente geringerer Dichte, der Additivitätsregel mehr oder weniger genau folgend, zu der höherer Dichte und anderem Ausdehnungskoeffizienten über und sind für die verschiedenen Temperaturintervalle bis auf unbedeutende Abweichungen von gleichartigem Verlauf.

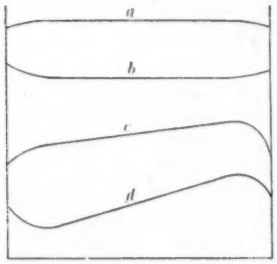


Fig. 5.

Jene Systeme, wie z. B. Tartrat mit *m*-Nitrotoluol oder Menthol mit Nitrobenzol, die nach dem Gang der Gefrierpunktskurven das Vorhandensein sehr instabiler, stark dissociierter Verbindungen in der festen Phase vermuten liessen, zeigen in den Dilatationskurven einen ganz normalen Verlauf. In den Gemischen, deren eine Komponente Diäthyldiacetyltartrat ist, und wo die Gefrierpunktskurve desselben mit Naphtalin vollkommen normal verläuft, ist es gerade die entsprechende Dilatationskurve, die von allen Tartratsystemen die grössten Unregelmässigkeiten aufweist. Dasselbe ist der Fall bei den Gemengen von Menthol und Naphtalin, wo die Dilatationskurve ganz besondere Variationen zeigt. Indessen darf man diesen Abweichungen keine zu grosse Bedeutung beilegen, denn bei unserer Methode der Dilatationsbestimmung vereinigen sich sämtliche Fehler auf die Dilatationswerte, die auf 100 ccm Flüssigkeit bezogen, keine grosse Genauigkeit mehr bieten können. Daher muss ein Wechsel in der Dilatation eine bedeutende Grösse erhalten, um als Kriterium für die Existenz von be-

ständigen Molverbindungen dienen zu können. Da ausserdem die in den zwei Systemen auftretenden Maxima und Minima der Dilatationskurve nicht durch Absonderheiten in den Viskositätskurven bestätigt werden, wie wir gleich sehen, so können wir sagen, dass keine unserer Dilatationskurven beständige Molverbindungen in der flüssigen Phase der betrachteten Systeme anzeigt. Es ist bekannt, dass die Empirie für solche Verbindungen scharfe Maxima und Minima in den Ausdehnungskurven nachwies.

Ein zweites Kriterium für das Vorhandensein molarer Verbindungen in der flüssigen Phase unserer binären Gemische wurde in dem Studium ihrer Viskositäten gesucht. Nach frühern Arbeiten von Kremann und seinen Mitarbeitern[1]) ist das Auftreten molarer Verbindungen in der flüssigen Phase im allgemeinen von stark prononcierten Maximas in der Viskositätskurve begleitet, obwohl dies nicht eine theoretisch nötige Bedingung ist. In binären Systemen, wo keine Verbindung der beiden Komponenten eintritt, hat die Viskositätskurve gewöhnlich die in Fig. 6 durch *a* und *b* gegebenen Formen, im entgegengesetzten Falle einen ähnlichen Verlauf wie in *c*.

Was nun die Systeme mit Tartrat als einer Komponente betrifft, kann man sie nach dem Aussehen der Viskositätskurven in zwei Gruppen betrachten. Die erste, zu der die Gemische mit Nitrobenzol und *m*-Nitrotoluol gehören, zeigt in den Viskositäten einen ganz normalen Verlauf. Zur zweiten Gruppe gehören die Systeme mit Dibromäthylen, Phenol oder Naphtalin als zweite Komponente. Hier beobachtet man Maxima, die verhältnismässig schwach sich ausdrücken und durch den grossen Massstab der Zeichnung noch stärker erscheinen. Man könnte sie als Anzeichen für das Vorhandensein stark dissociierter, sehr unbeständiger Verbindungen, jedoch nur mit aller Reserve auffassen, wenn wir überdies annehmen, dass keine negativen Viskositäten hier mitwirken.

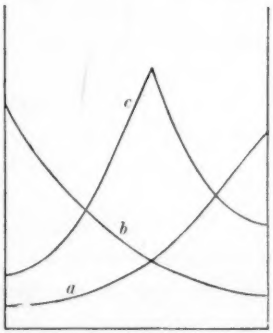


Fig. 6.

Die Systeme mit Menthol zeigen in ihren Viskositätskurven einen den normalen Typen sehr ähnlichen Gang, besonders das System mit Naphtalin. Weniger normal sind die Kurven mit Nitrobenzol und Methylurethan. Hier jedoch sind die Maxima so wenig ausgeprägt, dass es zu weit gehen hiesse, wollte man mehr sagen, als dass, falls

[1]) Ber. d. Wien. Akad. d. W. 1904 bis 1908.

wirklich eine Verbindung dort existierte, sie jedenfalls fast vollständig in ihre Konstituenten zerfallen ist.

Aus unseren Betrachtungen folgt demnach, dass die Viskositätsmessungen konform mit den Dilatationsbestimmungen keine stabile Verbindung unserer Systeme in der flüssigen Phase anzeigen. Diese Messungen lassen in einigen Fällen sehr unbeständige, stark zerfallene Verbindungen zwischen den Komponenten vermuten, die jedoch nur in so geringer Menge vorhanden sein können, dass sie aller Voraussicht nach nur von sehr geringem Einfluss auf das optische Drehungsvermögen der Gemische sein werden, wie wir nach den Ergebnissen der Gefrierpunktskurven, der Dichte- und Viskositätsmessungen sagen können. Zur einfachern Übersicht geben wir die bisherigen Resultate in der folgenden Tabelle, wo wir mit 0 die Abwesenheit jeder, mit ? die Möglichkeit der Existenz stark dissociierter, unbeständiger Molarverbindungen bezeichnen.

| System | Feste Phase | Flüssige Phase | |
|---|---|---|---|
| | Gefrierpunktskurve | Dilatation | Viskosität |
| Tartrat mit Nitrobenzol | 0 | 0 | 0 |
| „ „ *m*-Nitrotoluol | ? | 0 | 0 |
| „ „ Äthylenbromid | 0 | 0 | ? |
| „ „ Phenol | 0 | 0 | ? |
| „ „ Naphtalin | 0 | ? | ? |
| Menthol „ Nitrobenzol | ? | 0 | 0 |
| „ „ Anethol | ? | 0 | 0 |
| „ „ Methylurethan | ? | 0 | 0 |
| „ „ Naphtalin | 0 | ? | 0 |

### Der Polarisationsapparat.

Die Messungen der optischen Aktivität des Diäthyldiacetyltartrats und des Menthols, sowie ihrer im vorhergehenden Abschnitt auf Dichte und Viskosität untersuchten Gemische wurden mit einem Lippichschen Polarimeter (Konstruktion Schmidt & Haensch) mit dreiteiligem Gesichtsfeld vorgenommen. Der Apparat, dargestellt im Schnitt, Fig. 7, hat bereits seit dem Jahre 1896 Guye und seinen Mitarbeitern[1]) zu einer Reihe polarimetrischer Messungen bis zu Temperaturen über 200° gedient, und da er bisher noch nicht beschrieben wurde, ist es angezeigt, seine Konstruktion und Wirkungsweise anzugeben.

Auf den Unterlagsscheiben $u_1$, $u_2$, $u_3$ Fig. 7, ruht mit den Stellschrauben $s_1, s_2, s_3$, der Fuss $F$, der den Zapfen $Z_1$ aufnimmt, um welchen der Eisenrahmen $RR_1$ horizontal drehbar und vertikal verstellbar ist und

[1]) Journ. Chim. Phys. **1**, 258, 505 (1903).

mit der Schraube $s_4$ festgestellt wird. In den hohlen Zapfen $Z_1$ setzt sich mit dem Zapfen $Z_2$ das Heizgestell $H$, das ebenfalls in vertikaler Richtung verschiebbar und um $Z_2$ horizontal drehbar ist, mit der Schraube $s_5$ festgehalten ist. Der Rahmen $RR_1$ trägt rechts den Polarisator, links

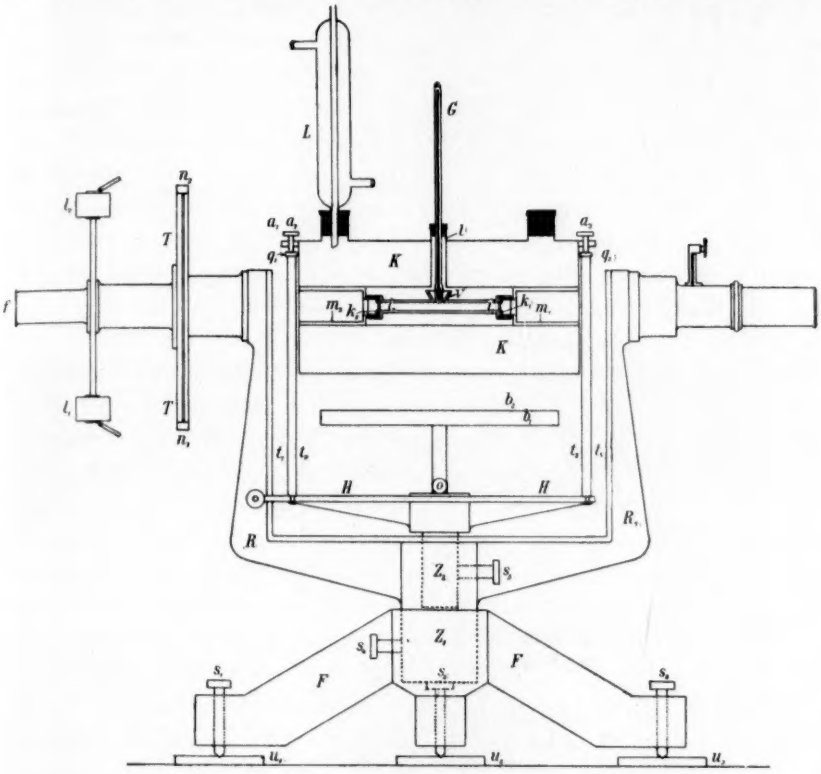



Fig. 7.

den Analysator, mit dem in $^1/_4$ Grade geteilten Kreis $T$ und den in $^1/_{100}$-Grade geteilten Nonien $n_1$ und $n_2$, die Lupen $l_1$ und $l_2$ und das Fernrohr $f$.

Das Heizgestell besteht aus den Trägern $t_1$, $t_2$, $t_3$, $t_4$, von denen in der Zeichnung nur die zwei vordern sichtbar sind, welche mit den beiden andern durch die im Schnitt sichtbaren Querstücke $q_1$ und $q_2$ in fester Verbindung stehen. Die Querleisten $q_1$ und $q_2$ tragen ein, bzw. zwei Körnerlager, in welche sich die Stellschrauben $a_1$, $a_2$, und $a_3$ (letztere ist in der Figur durch $a_2$ verdeckt) einsetzen, die erlauben, den Heizkessel $K$ auf den Trägern zwischen Polarisator und Analysator vertikal zu verstellen. Bei $o$ tritt das Heizgas in die zwei horizontal

hintereinanderliegenden Brennerröhren $b_1$ und $b_2$, die mit einer grossen Zahl kleiner Brennöffnungen versehen sind.

Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Messtemperatur wurde die Heizflüssigkeit, als welche destilliertes Wasser oder absoluter Alkohol dienten, im Kessel $K$ zu lebhaftem Sieden gebracht und nach mehrstündigem Sieden, wenn alle Luft aus dem Apparat entfernt war, der Kühler $L$ oben zugelötet. Während seines Offenseins hatte sich das dem herrschenden Luftdruck entsprechende Siedegleichgewicht im Kessel $K$ eingestellt, das dann auch bei geschlossenem Kessel erhalten bleibt. Die Temperatur wurde fast alle 10 Minuten an dem Thermometer $G$ abgelesen, welches durch das Rohr $e$ bis in die Polarisationsflüssigkeit tauchte. Wir haben so während mehrerer Wochen für die optischen Drehungsmessungen zwei bis auf 0·05° konstante Temperaturen, nämlich 99° mit Wasser und 76·75° mit Alkohol, erhalten.

Sämtliche Polarisationen sind im selben Rohr $M$ mit denselben zwei Verschlussgläsern vorgenommen worden. Das innen vergoldete Rohr $M$ besass bei Nullgrad eine Länge von 100·245 mm, bei einer innern Lichte von 5 mm. Zur Ausführung einer Messuug wurde es mit seinen Glasplatten $i_1$, $i_2$, verschlossen, worauf unter Zwischenlage der nötigen Kautschukringe $k_1$, $k_2$ in seine Enden die 8 cm langen Rohrmuttern $m_1$ und $m_2$ eingeschraubt wurden, die das Messrohr $M$ in der Mitte des Heizkessels erhalten. Die grosse Metallmasse der Muttern $m_1$, $m_3$ schützt die Enden des Messrohres vor abkühlendem Luftzug.

Nach etwa einer halben Stunde hat das Rohr $M$ die Temperatur des Kessels angenommen, und nun wird vor dem Einfüllen der Messflüssigkeit der Nullpunkt des Apparates für Natriumlicht mit dem leeren Rohr $M$ bestimmt. Dann wird dieses aus dem Kessel $K$ gezogen, durch seine Öffnung $v$ die zu untersuchende geschmolzene Substanz eingefüllt und durch Hin- und Herneigen des Rohres etwaige Luftblasen entfernt. Das gefüllte Rohr $M$ wird in den Kessel eingeschoben, das Thermometer wie früher eingesenkt, und nachdem die Temperatur wieder konstant geworden ist, mit den Messungen begonnen, indem man stets mit Natriumlicht begann, über Rot, Gelb, Grün, Blau, Violett ging und die Ablesung im Natriumlicht wiederholte, um sicher zu sein, dass sich während der Messzeit nichts geändert habe. Um zu wissen, ob auch keine Änderung des Nullpunktes des leeren Rohres durch das Einfüllen der Substanz und während deren Messdauer erfolgte, haben wir öfters das Rohr ohne seine Verschlussstücke zu entfernen, mit warmem Alkohol und Äther ausgespült und seinen Nullpunkt wieder bestimmt. Es konnte niemals eine Änderung desselben bemerkt werden.

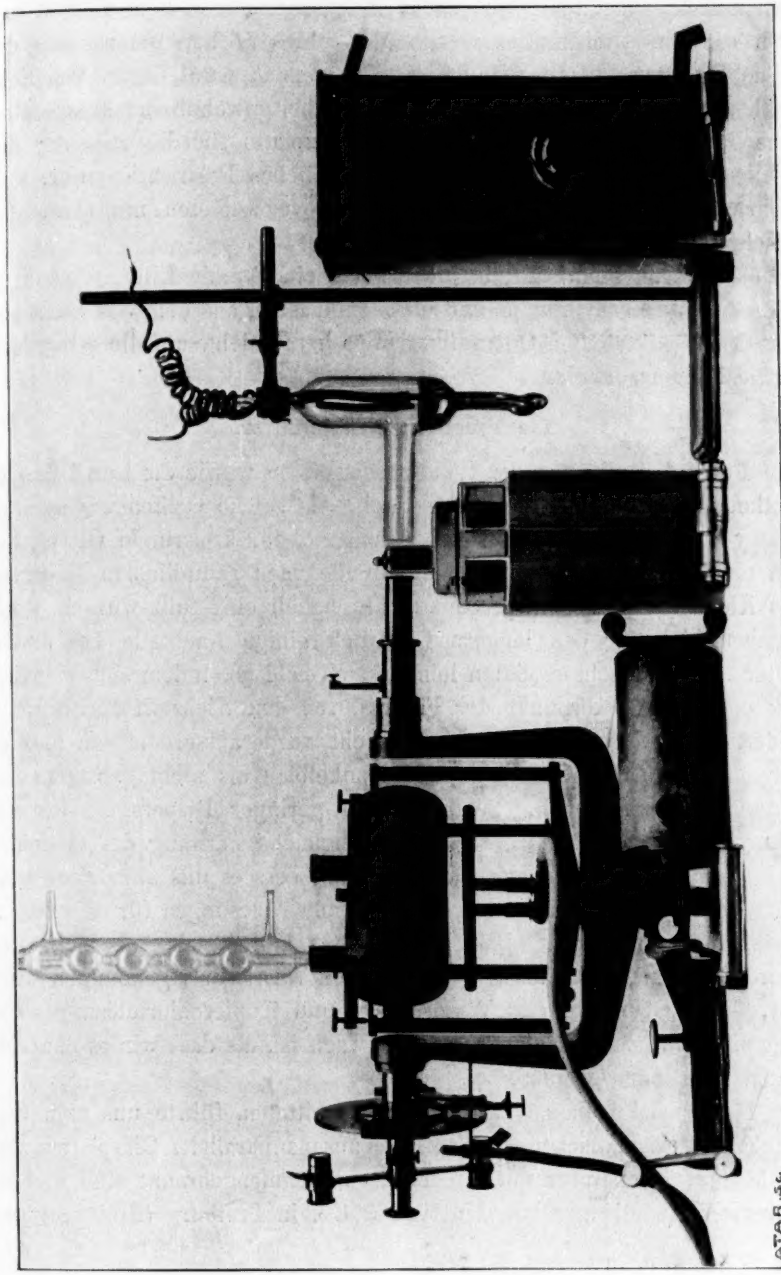


Fig. 8.

In der Fig. 8 ist der Apparat mit den für die Messungen nötigen Hilfsmitteln abgebildet, wobei das Heizgestell mit seinem Kessel, aus dem die eine Rohrmutter *m* des Messrohres ***M*** heraussieht, aus der Bildebene etwas herausgedreht ist. Vor dem Apparat liegen von links nach rechts: ein Reiter für Polarisationen bei gewöhnlicher Temperatur, eine in ein Nickelrohr eingesetzte Quarzplatte für die Messung der Wellenlängen, ein Heizkessel, ein gewöhnliches Polarisationsrohr, eine Rohrmutter *m*, ein Messrohr, wie wir es verwendeten mit einer aufgeschraubten Rohrmutter.

Vor dem Polarisator befinden sich ein Strahlenfilter, eine freihängende Quecksilberlampe und ein Metallkasten, aus dem das Lichtrohr der darin befindlichen Quecksilberlampe heraussieht, auf die wir gleich zurückkommen werden.

**Lichtquellen; Strahlenfilter.**

Für die Ermittlung der Rotationsdispersion wurde die Landoltsche Methode der Strahlenfilter angewendet. Als solche wollten wir anfangs Glaszylinder nehmen, auf welche planparallele, kreisrunde Glasplatten mit einem Glaskitt aufgeklebt, und in die nach gründlichem Trocknen des Klebemittels die entsprechende Flüssigkeit eingefüllt wurde. Doch ergaben sich für den längern Gebrauch einige Nachteile bei diesen Filtern. Die Verschlussplatten leimten sich bald ab, indem sich zugleich der optische Schwerpunkt der Filter durch den Klebstoff fortwährend änderte. Das durch sie filtrierte Auerlicht wurde ausserdem von unserm Auge in Gelb, Grün, Hellblau und Dunkelblau als nicht genug monochromatisch empfunden. Schon bei so geringer Dispersion, wie sie *l*-Amylalkohol besitzt, macht sich die ungleiche Färbung des Gesichtsfeldes am Nullpunkt so störend bemerkbar, dass es uns unmöglich war, auch nur um 0·5° voneinander differierende Ablesungen für die gleiche Lichtart zu erreichen. Dasselbe Resultat hatten wir, als statt der Landoltschen[1]) Filterflüssigkeiten die von Winther[2]) genommen wurden, deren Grünfilter aus Viktoriagelb- und Kupferchloridlösung wohl sehr monochromatisch, aber zu lichtschwach ist, als dass wir es dauernd kätten verwenden können.

Der Umstand, dass sich die Filter entkitteten, führte uns zum Gebrauch von prismatischen Strahlenfiltern aus planparallelen Glasplatten, die bei höherer Temperatur mit einem Kitt zusammengebrannt sind und in sauberster Ausführung von Hellige & Co. in Freiburg (Breisgau) ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 167 (1902).

liefert werden. Diese Filter von 4 cm Höhe und Breite, bei 1·5 oder 2 cm Tiefe der durchstrahlten Schicht, haben einen eingeriebenen Stopfen, den man nach Einfüllen der auf etwa 60° erwärmten Flüssigkeit, mit der die Küvette erst einigemal ausgespült wurde, mit einem Gemenge aus Kanadabalsam und Kolophonium anleimte. Indem die Filterflüssigkeit warm unter Belassung einer kleinen Luftblase eingefüllt wurde, wird vermieden, dass später beim Arbeiten in einer wärmern Umgebung ein Springen des Filters eintritt. Man ist so sicher, unter allen Umständen im Filter einen geringern Druck zu haben, als der äussere Luftdruck ist, und braucht ein Austreten der Filterflüssigkeit oder deren Abdunsten durch den festschliessenden Stopfen nicht zu befürchten. In den ersten fünf bis zehn Tagen ändern die Filter etwas ihren Schwerpunkt, der einem Werte zustrebt, welcher bei unsern Versuchen durch Monate konstant blieb; eine Änderung war jedenfalls nicht wahrnehmbar.

Da filtriertes Auerlicht uns nicht genug monochromatisch war, suchten wir uns der leuchtenden Dämpfe verschiedener Metalle zu bedienen, ohne dabei eine zu komplizierte Einrichtung gebrauchen zu müssen. Nach längern Versuchen mit Lithium-, Natrium-, Thallium-, Kadmium- und Kupferlichtbogen verschiedener Anordnungsweisen zu arbeiten, nahmen wir Quecksilberlampen in Verwendung.

Arons[1]), Perret und Fabry[2]), Lummer[3]) und Hewitt[4]) haben

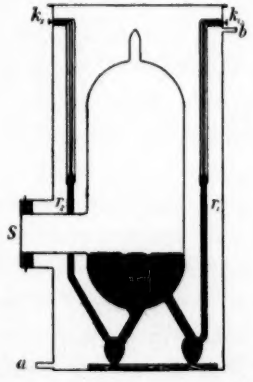



Fig. 9.

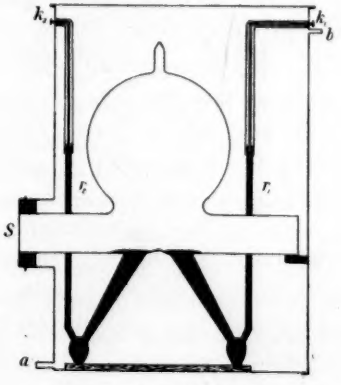



Fig. 10.

Formen der Quecksilberlampe angegeben, die sich für unsere Zwecke sehr gut eignen. Wir haben uns Lampen von den vorstehenden Formen

[1]) Wied. Ann. **47** (1892); **58** (1896).
[2]) Compt. rend. **128, 1156** (1899); Ann. Chim. Phys. [7] **12,** 459 (1899).
[3]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **15,** 294 (1895).
[4]) Elektrotechn. Zeitschr. 791 (1902).

(Figg. 9, 10) aus Glas konstruiert, die denen von Perret und Fabry und Arons-Lummer entsprechen, und unsere Messungen mit zwei solchen Lampen durchgeführt. Die einzige Schwierigkeit bei ihrer Herstellung war, das Lampeninnere gut zu reinigen und so reines Quecksilber anzuwenden, dass sich kein am Glas festklebender Quecksilberspiegel bildete, der infolge Kurzschluss das Brennen der Lampe verhindert.

Anfangs verwendeten wir durch eine Kolonne von Salpetersäure—Quecksilbernitrat gereinigtes Quecksilber, das mit einem Papier- oder Glastrichter in die Lampe gefüllt wurde. Dieses Quecksilber, auch wenn es noch durch ein Leinen oder Rehleder filtriert worden war, gab baldigst den genannten Spiegel. Nachdem von uns mit Eisendraht im Vakuum dreimal destilliertes Quecksilber den gleichen Spiegel zeigte, musste die Ursache davon an der Reinigung der Lampe liegen. Wir hatten die Lampe mit Chromschwefelsäure oder mit Königswasser, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gespült, der, trotzdem er über gebrannten Kalk destilliert worden war, noch Spuren Äthylperoxyd enthielt, welches beim wechselweisen Spülen und Evakuieren der Lampe mit trockener, warmer Luft an den Glaswänden haften bleibt und beim Auftreten des Lichtbogens das Quecksilber angreift.

Als die Lampen nach der Behandlung mit Säure nur mit destilliertem Wasser gespült, dann mit warmer Luft getrocknet und mit destilliertem Quecksilber gefüllt wurden, trat der Quecksilberspiegel nicht mehr auf. Nahmen wir jedoch mit Salpetersäure—Quecksilbernitrat gereinigtes, so trat der Spiegel bald wieder auf. Jetzt konnte die Ursache nur noch daran liegen, dass so gereinigtes Quecksilber noch Spuren von Oxyd oder Nitrat enthält.

Wir trugen stets Sorge, unsere Lampen möglichst weit zu evakuieren, was uns mit einer rotierenden Quecksilberpumpe von Leybolds Nachfolger, Dresden, bei dem kleinen Lampenvolumen von 400 bis 500 ccm in einer halben Stunde bis auf 0·003 mm gelang. Dieses hohe Vakuum ist, wie schon Hewitt[1]) gezeigt hat, von grosser Bedeutung für ein leichtes Anzünden der Lampe, da sich die in der Lampe verbleibende Luft wie ein Dielektrikum verhält. Überdies wird in einer schlecht evakuierten Lampe das Quecksilber von der Luft angegriffen, und der Spiegel tritt bald auf.

Um ein Sprengen der Lampe durch Erhitzen zu vermeiden, wurde sie in ein innen lackiertes Weissblechgefäss so gestellt, dass das Licht durch den Stutzen $S$ des Gefässes austrat, und kontinuierlich Wasser

[1]) Bull. de la soc. franç. de phys. **27**, 63—87 (1905).

bei *a* ein- und bei *b* ausfloss, während das Gefäss oben mit einem Deckel verschlossen war. Die gut wasserdicht isolierten Stromzuleitungen waren mit den Klemmen $k_1$, $k_2$ am Gefäss befestigt, um ein Abbrechen der Polröhren $r_1$ und $r_2$ durch Kabelzug zu verhindern.

**Messung der Wellenlängen; Genauigkeit der Ablesungen.**

Wir wollten das Quecksilberlicht anfänglich durch ein geradsichtiges Spektroskop oder ein Rowlandsches Gitter in seine Einzelstrahlen zerlegen und spektralgereinigtes Licht anwenden. Da dies jedoch eine zu bedeutende Apparatur verlangt hätte, die uns nicht zu Gebote stand, mussten wir davon absehen. Der Gebrauch der Strahlenfilter half über diese Schwierigkeit hinweg, indem, um nicht neue Lösungen für diesen Gebrauch einzuführen, solche in Verwendung kamen, wie sie Landolt und Winther anwendeten.

Von den Linien des Quecksilberlichtes kommen nur die von den Wellenlängen 579·05, 576·95 (gelb), 546·10 (hellgrün), 435·86 (indigoblau) und eventuell 398·41 und 366·33 (violett) für polarimetrische Messungen in Betracht. Die beiden gelben Linien sind den Natriumlinien 589·615 und 589·018, die hellgrüne der Thalliumlinie 535·07, die indigoblaue der Linie $\gamma = 434{\cdot}07$ des Wasserstoffes sehr benachbart, welche bedeutend weniger lichtstark als die indigoblaue Quecksilberlinie ist, und schon deshalb besser für viele Messungen durch diese zu ersetzen wäre[1]).

Wir nahmen für die einzelnen Quecksilberlichtarten, die wir von nun an mit den rechts von den Farben stehenden Initialen bezeichnen, folgende Filter:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gelb *g* | Filter | 2 | cm | Viktoriagelb[2]) | 0·25 | g | in | 100 | ccm |
| Grün *gr* | „ | 2 | „ | Kupferchlorid | 0·65 | „ | „ | 100 | „ |
| Indigoblau *db* | „ | 2 | „ | Kristallviolett 5*BO* | 0·005 | „ | „ | 100 | „ |
| „ „ | „ | 1·5 | „ | Kupferchlorid | 0·25 | „ | „ | 100 | „ |
| Violett *v* | „ | 2 | „ | Kristallviolett 5*BO* | 0·005 | „ | „ | 100 | „ |

Die Lichtstärke dieser Farben ist für ungefärbte Polarisationsflüssigkeiten eine ausserordentlich grosse, insbesondere bei hohen Stromstärken. Bei gelblich oder grün gefärbten Flüssigkeiten wird das blaue, durch Kristallviolett und Kupferchlorid gegangene Licht etwas absorbiert und daher geschwächt, weshalb auch im spätern einzelne Messungen in dieser Farbe ausfielen.

[1]) Siehe Lowry, Chem. News **99,** 13 (1909) und Phil. Mag. [6] **18,** 320 (1909).

[2]) Viktoriagelb löscht die grünen und blauen Quecksilberlinien fast vollständig aus und lässt eigentlich nur die gelben Linien durch. Die anfangs fast unsichtbaren roten Linien von Kalium und Lithium nehmen mit dem Alter der Lampe an Stärke zu, änderten aber bei unsern Lampen nach 120 Stunden Brenndauer nicht den Schwerpunkt des durch Viktoriagelb filtrierten gelben Quecksilberlichtes.

Da uns der Zwischenraum zwischen dem Grün und Blau des Quecksilberlichtes zu gross erschien, und wir keine rote Quecksilberlinie haben, mussten wir auch filtriertes Auerlicht anwenden, ebenso wie filtriertes Natriumlicht, für welche Farben wir nachstehende Filter nahmen.

Natriumlicht = *D*, Bunsenbrenner mit chemisch reinem Kochsalz, 2 cm Filter.

Kaliumbichromat 6 g in 100 ccm.

Mit dem Auerbrenner:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| hellrot $r_2$ | Filter | 2 | cm | Viktoriagelb | 0·25 | g | in 100 | ccm |
| | „ | 2 | „ | Kristallviolett 5*BO* | 0·0025 | g | „ 100 | „ |
| dunkelrot $r_1$ | „ | 2 | „ | Viktoriagelb des Hellrot | | | | |
| | „ | 2 | „ | Kristallviolett 5*BO* | 0·005 | „ | „ 100 | „ |
| hellblau I $b_1$ | „ | 2 | „ | „ „ | 0·0025 | „ | „ 100 | „ |
| | „ | 1·5 | „ | Kupferchlorid | 25 | „ | „ 100 | „ |
| hellblau II $b_2$ | „ | 2 | „ | Kristallviolett 5*BO* | 0·005 | „ | „ 100 | „ |
| | „ | 1·5 | „ | Kupferchlorid | 25 | „ | „ 100 | „ |

Diese Lichter mit dem Auerbrenner sind durchaus nicht monochromatisch, doch sind sie auch bei so stark dispergierenden Körpern wie Menthol noch mit Vorteil zu verwenden. Da speziell die Leuchtkraft der beiden Blau eine sehr hohe ist, und am Nullpunkt Blau und Blaugrün auftreten, ist ein genaues Einstellen anfangs etwas schwierig. Wenn man jedoch den Apparat nicht auf den glühenden Strumpf des hängenden Auerbrenners, sondern auf seinen weisslackierten Reflektor einstellt, stört der schwache Farbenkontrast im Blau das Auge fast gar nicht.

Versuche, eine Lithium- und eine Kadiumquecksilberlampe anzuwenden, gaben wir auf, da das Glas sehr schnell angegriffen wurde, und die Lampen sprangen.

Das Aufsuchen der Filter zur Erzielung einfarbigen Lichtes geschah mit einem Spektrophotometer enger Spaltöffnung, auf dessen geeichter Skala die Wellenlänge des filtrierten Lichtes approximativ abgelesen und der Lichtbereich des filtrierten Auerlichtes gemessen werden konnte.

Die optischen Schwerpunkte der einzelnen Lichtarten wurden mit einer rechtsdrehenden Quarzplatte von 1 mm Dicke ermittelt, und damit der Schwerpunkt des eben erwähnten Natriumlichtes bei 20° mit einem Drehungswinkel von 21·715° einer Wellenlänge von 589·025 $\mu\mu$ entsprechend gefunden. Ihre Bestimmung geschah anfangs täglich, und nachdem die Messung der optischen Schwerpunkte der Filter keine Änderung derselben mehr wahrnehmen liess, wurde mit den Dispersionsmessungen begonnen, und die Schwerpunkte nur jeden dritten Tag kontrolliert. Sie sind, wie bereits gesagt, während der ganzen Dauer unserer Versuche konstant geblieben.

Die Ablesungen geschahen, nachdem man keine bemerkbaren Fehler der Kreisteilung finden konnte, nur an einem Nonius, in der Weise,

dass abwechselnd von der einen und von der andern Seite her, im ganzen je zehn Einstellungen gemacht, deren Mittel als Drehungswinkel genommen wurden. Wenn auch, speziell im blauen Licht, die einzelnen Werte ziemlich voneinander abweichen, so zeigen, solange keine systematischen Fehler vorkommen, die Mittelwerte beider Ablesungsreihen eine sehr gute Übereinstimmung, wie die nachfolgende Reihe von Schwerpunktsbestimmungen zeigt, die bei 20° mit der Quarzplatte ausgeführt ist, und mit der wir auch die Berechnung der Wellenlängen $\lambda_{\mu\mu}$ nach Boltzmanns[1]) Formel durchführten.

Der Nullpunkt des Apparates im $D$-Licht = 103·208.

| $r_1$ | | $r_2$ | | $D$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 120·59 | 120·62 | 120·73 | 120·70 | 124·93 | 124·93 |
| 120·61 | 120·59 | 120·72 | 120·69 | 124·91 | 124·92 |
| 120·60 | 120·59 | 120·70 | 120·67 | 124·94 | 124·92 |
| 120·60 | 120·59 | 120·67 | 120·73 | 124·92 | 124·90 |
| 120·58 | 120·60 | 120·70 | 120·70 | 124·93 | 124·92 |
| 120·58 | 120·60 | 120·73 | 120·72 | 124·91 | 124·92 |
| 120·62 | 120·59 | 120·72 | 120·70 | 124·92 | 124·93 |
| 120·59 | 120·59 | 120·68 | 120·70 | 124·92 | 124·92 |
| 120·58 | 120·58 | 120·70 | 120·70 | 124·93 | 124·94 |
| 120·58 | 120·60 | 120·70 | 120·72 | 124·92 | 124·92 |
| 120·593 | 120·595 | 120·705 | 120·703 | 124·923 | 124·922 |
| Mittel: 120·594 | | 120·704 | | 124·923 | |
| $\alpha$ = 17·386° | | 17·496° | | 21·715° | |
| $\lambda_{\mu\mu}$ = 654·73 | | 652·76 | | 589·025 | |

| $g$ | | $gr$ | | $b_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 125·80 | 125·80 | 128·75 | 128·75 | 137·57 | 137·48 |
| 125·77 | 125·77 | 128·75 | 128·76 | 137·75 | 137·51 |
| 125·76 | 125·77 | 128·75 | 128·76 | 137·56 | 137·64 |
| 125·77 | 125·79 | 128·76 | 128·75 | 137·75 | 137·70 |
| 125·77 | 125·77 | 128·75 | 128·75 | 137·56 | 137·55 |
| 125·79 | 125·76 | 128·76 | 128·74 | 137·67 | 137·78 |
| 125·80 | 125·80 | 128·76 | 128·76 | 137·52 | 137·54 |
| 125·77 | 125·77 | 128·76 | 128·76 | 137·64 | 137·69 |
| 125·77 | 125·78 | 128·75 | 128·75 | 137·58 | 137·61 |
| 125·79 | 125·78 | 128·76 | 128·75 | 137·64 | 137·64 |
| 125·779 | 125·779 | 128·755 | 128·753 | 137·624 | 137·614 |
| Mittel: 125·779 | | 128·754 | | 137·619 | |
| $\alpha$ = 22·571° | | 25·546° | | 34·411° | |
| $\lambda_{\mu\mu}$ = 578·36 | | 545·59 | | 474·97 | |

| $b_2$ | | $db$ | | $v$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 138·39 | 138·25 | 144·60 | 144·57 | 144·91 | 144·90 |
| 138·46 | 138·28 | 144·60 | 144·55 | 145·12 | 144·89 |
| 138·32 | 138·41 | 144·58 | 144·62 | 144·90 | 145·08 |
| 138·36 | 138·46 | 144·58 | 144·58 | 144·98 | 144·98 |

[1]) Pogg. Ann. Jubelband, 1874, S. 128: $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, wo $A$ = 7·1082930 und $B$ = 0·1477086.

| $b_2$ | | $db$ | | $v$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 138·38 | 138·30 | 144·56 | 144·60 | 144·95 | 144·93 |
| 138·16 | 138·40 | 144·57 | 144·61 | 145·05 | 145·03 |
| 138·40 | 138·36 | 144·60 | 144·59 | 144·95 | 144·95 |
| 138·27 | 138·34 | 144·60 | 144·60 | 144·94 | 144·95 |
| 138·26 | 138·21 | 144·62 | 144·62 | 145·02 | 144·96 |
| 138·40 | 138·39 | 144·57 | 144·54 | 144·96 | 145·12 |
| 138·340 | 138·340 | 144·588 | 144·588 | 144·978 | 144·979 |
| Mittel: | 138·340 | | 144·588 | | 144·979 |
| $\alpha$ | = 35·132° | | 41·380° | | 41·771° |
| $\lambda_{\mu\mu}$ | = 469·91 | | 436·48 | | 434·62 |

Diese Wellenlängen liegen in der Nähe der Fraunhoferschen Linien: $C = 656{\cdot}305$, $D = 589{\cdot}018$, $E = 527{\cdot}053$, $F = 486.149$, $G = 430{\cdot}807$.

Der mittlere Fehler des Mittelwertes dieser Ablesungen ist für:

| $r_1$ | $r_2$ | $D$ | $g$ | $gr$ |
|---|---|---|---|---|
| ± 0·0028° | ± 0·0048° | ± 0·0022° | ± 0·0031° | ± 0·0013° |
| $b_1$ | $b_2$ | $db$ | $v$ | |
| 0·0173° | 0·0018° | 0·0049° | 0·0156° | |

Als mittlern Fehler aller vierzig während der Versuchszeit gemachten Schwerpunktsbestimmungen fanden wir:

| $r_1$ | $r_2$ | $D$ | $g$ | $gr$ |
|---|---|---|---|---|
| ± 0·0015° | ± 0·0014° | ± 0·0009° | ± 0·0009° | ± 0·0008° |
| $b_1$ | $b_2$ | $db$ | $v$ | |
| ± 0·0018° | ± 0·0018° | ± 0·0020° | ± 0·0022° | |

Wir stellten spezielle Versuche an, ob ein Wechsel in der Stromintensität der Lampen eine Änderung des optischen Schwerpunktes unserer Filter mit sich bringe. Es konnte kein bemerkbarer Einfluss auf die Schwerpunkte nachgewiesen werden, als die Messungen mit Stromstärken von 4·2 bis 28·5 Ampère ausgeführt wurden. Mit zunehmender Stromstärke gewinnen wohl auch die weniger hellen Quecksilberlinien an Intensität, jedoch nur so weit, dass sie auch jetzt noch von den Filtern absorbiert werden. Unsere Dispersionsmessungen sind ausnahmslos mit einer Stromstärke von ca. 16 Ampère durchgeführt worden, wobei das Feld eine ausserordentliche Helligkeit besass. Die mit $v$ bezeichnete Farbe ist bei hohen Dispersionen am Nullpunkt etwas violett gefärbt; durch Anwendung eines Filters (1·5 cm) mit 25% Kupferchloridlösung wird sie fast monochromatisch und büsst dabei etwas an Helligkeit ein; es ist dies die mit $db$ bezeichnete Farbe. Trotzdem die gelben Quecksilberlinien den Natriumlinien so nahe sind, wendeten wir sie auch an, weil sie so leicht von den andern Linien des Quecksilbers mit Viktoriagelb zu trennen sind.

Um die Genauigkeit der Ablesungen bei den verschiedenen Farben beurteilen zu können, haben wir eine ganze Zahl von Messungen so ausgeführt, dass auch der Nullpunkt des leeren Rohres für alle Farben

bestimmt wurde, worauf die Dispersionsmessungen der beiden optisch aktiven Körper bei gleichen Temperaturen zu verschiedenen Zeiten wiederholt wurden.

Sechs Versuchsreihen von Menthol bei 99° mit dem stets neu gefüllten Rohre gaben folgende Zahlen für die Mittelwerte der Drehungswinkel:

| | Nullpunkt | $\alpha_{r_1}$ | $\alpha_{r_2}$ | $\alpha_{D_1}$ | $\alpha_g$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 103·202° bis 103·208° | 33·377° | 33·607° | 41·983° | 43·783° |
| | 103·200 „ 103·206 | 33·379 | 33·609 | 41·987 | 43·782 |
| | 103·201 „ 103·207 | 33·381 | 33·605 | 41·986 | 43·785 |
| | 103·203 „ 103·204 | 33·376 | 33·608 | 41·983 | 43·784 |
| | 103·203 „ 103·205 | 33·376 | 33·613 | 41·981 | 43·781 |
| | 103·203 „ 103·205 | 33·381 | 33·606 | 41·985 | 43·789 |
| Mittel | 103·202° bis 103·206° | 33·378° | 33·608° | 41·984° | 43·784° |
| Mittl. Fehler | ±0·0005° „ ±0·0006° | ±0·0009° | ±0·0011° | ±0·0009° | ±0·0006° |

| $\alpha_{gr}$ | $\alpha_{b_2}$ | $\alpha_{db}$ | $\alpha_v$ |
|---|---|---|---|
| 49·663° | 68·308° | 81·448° | 82·451° |
| 49·669 | 68·306 | 81·453 | 82·459 |
| 49·665 | 68·314 | 81·455 | 82·452 |
| 49·662 | 68·310 | 81·450 | 82·459 |
| 49·663 | 68·313 | 81·452 | 82·450 |
| 49·662 | 68·303 | 81·442 | 82·453 |
| Mittel 49·664° | 68·309° | 81·450° | 82·454° |
| Mittl. Fehler ±0·0011° | ±0·0017° | ±0·0019° | ±0·0016° |

Fünf ebenso bei 99° ausgeführte Messreihen von Diäthyldiacetyltartrat:

| | Nullpunkt | $\alpha_{r_2}$ | $\alpha_{D_1}$ | $\alpha_g$ | $\alpha_{gr}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 103·200° bis 103·210° | 5·949° | 6·535° | 6·622° | 6·670° |
| | 103·204 „ 103·212 | 5·942 | 6·542 | 6·617 | 6·675 |
| | 103·201 „ 103·207 | 5·944 | 6·545 | 6·612 | 6·667 |
| | 103·207 „ 103·214 | 5·943 | 6·538 | 6·620 | 6·673 |
| | 103·202 „ 103·208 | 5·948 | 6·541 | 6·614 | 6·669 |
| Mittel | 103·203° bis 103·210° | 5·945° | 6·540° | 6·617° | 6·671° |
| Mittl. Fehler | ±0·0013° „ ±0·0013° | ±0·0014° | ±0·0017° | ±0·0018° | ±0·0012° |

| $\alpha_{b_1}$ | $\alpha_{db}$ | $\alpha_v$ |
|---|---|---|
| 5·226° | 2·512° | 2·607° |
| 5·237 | 2·496 | 2·596 |
| 5·240 | 2·507 | 2·608 |
| 5·230 | 2·499 | 2·603 |
| 5·243 | 2·506 | 2·591 |
| Mittel 5·235° | 2·504° | 2·601° |
| Mittl. Fehler ±0·0032° | ±0·0029° | ±0·0028° |

Danach sind die Ablesefehler bei Menthol von minimalstem Einfluss auf die beobachteten Drehungswinkel und betragen bei Tartrat für 6·671° $\frac{12}{66710} = \frac{1}{5560}$ und für 2·504° $\frac{29}{25040} = \frac{1}{835}$ des Gesamtwinkels. Die polarimetrischen Fehler werden also nur von grösserer Bedeutung in der Nähe der bei Null gelegenen Drehungswinkel. Sonst

haben sie eine Grösse, die im Vergleich zur Genauigkeit der Dichtebestimmungen zu vernachlässigen ist, und wir können infolgedessen für $[\alpha]$ und $[M]$ keine grössere Genauigkeit erwarten, als die Dichtebestimmungen zuliessen.

**Die Dispersionsresultate.**

In den nachfolgenden Tabellen geben wir erst die Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat und von Menthol bei 76·75° und bei 99°, dann die ihrer früher auf Dichte und Viskosität untersuchten Gemische an. Die Tabellen enthalten:

$\alpha$ die abgelesenen Drehungswinkel,

$[\alpha] = \frac{\alpha}{d.l}$ oder $\frac{\alpha.100}{l.p.d}$ = spezifisches Drehungsvermögen,

$[M] = \frac{[\alpha].M}{100}$ = molares Drehungsvermögen.

Für die Gemische mit Menthol haben wir überdies berechnet:

$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r}$, $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_r}$ usw. die Dispersionskoeffizienten,

$[\alpha]_v - [\alpha]_r$ die totale spezifische Rotationsdispersion,

$([\alpha]_v - [\alpha]_r)\frac{M}{100}$ die totale molare Rotationsdispersion,

$\frac{[\alpha]_v - [\alpha]_r}{[\alpha]_D}$ die totale relative Rotationsdispersion auf die $D$-Linie bezogen.

In seinen interessanten Studien über die optisch aktiven Verbindungen hat Winther[1]) eine Dispersionskonstante, den rationellen Dispersionskoeffizienten[2]), eingeführt. Die in unserer Abhandlung erscheinenden Zahlen würden sich jedenfalls zum Studium dieses Koeffizienten eignen. Wir müssen dies jedoch für eine andere Arbeit reservieren, da die zugehörigen Entwicklungen sich in einer die Grenzen dieser Arbeit und des für dieselbe gestellten Zieles überschreitenden Weise ausbreiten würden. Wir meinen überdies die Frage mit mehr Vorteil behandeln zu können, wenn unsere Messungen durch andere vervollständigt sein werden.

Bei den Berechnungen von $[M]$ und $[\alpha_v] - [\alpha]_r \frac{M}{100}$ nahmen wir als Molgewicht für Menthol 156·152 und für Tartrat 290·144. Die Dichten der Flüssigkeiten für die Temperatur 76·75° wurden mit Hilfe des Ausdehnungsmoduls berechnet; die bei 99° waren direkt gemessen worden. Die Länge des Polarisationsrohres wurde für diese Temperaturen mit dem Ausdehnungskoeffizienten 0·000 005 542 berechnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1902 bis 1907.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 207 (1902) und 45, 367 (1903).

## Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat und Menthol.

(Kurvenblatt 5 und 2.)

| | Diäthyldiacetyltartrat | | Menthol | |
|---|---|---|---|---|
| Temperatur | 76·75° | 99·0° | 76·75° | 99·0° |
| Dichte | 1·1028 | 1·0828 | 0·9315 | 0·8372 |
| $\alpha_{r_1}$ | — | — | — 34·078 | — 33·378 |
| $\alpha_{r_2}$ | 5·350 | 5·945 | — 34·422 | — 33·608 |
| $\alpha_D$ | 5·727 | 6·540 | — 43·000 | — 41·984 |
| $\alpha_g$ | 5·736 | 6·617 | — 44·912 | — 43·784 |
| $\alpha_{gr}$ | 5·703 | 6·671 | — 50·942 | — 49·664 |
| $\alpha_{b_1}$ | 3·753 | 5·235 | — | — |
| $\alpha_{b_2}$ | — | — | — 70·350 | — 68·309 |
| $\alpha_{db}$ | — | 2·504 | — 83·669 | — 81·450 |
| $\alpha_v$ | 0·216 | 2·601 | — 84·520 | — 82·454 |
| $[\alpha]_{r_1}$ | — | — | — 39·749 | — 39·704 |
| $[\alpha]_{r_2}$ | 4·833 | 5·468 | — 40·149 | — 39·977 |
| $[\alpha]_D$ | 5·173 | 6·015 | — 50·155 | — 49·941 |
| $[\alpha]_g$ | 5·181 | 6·086 | — 52·385 | — 52·082 |
| $[\alpha]_{gr}$ | 5·151 | 6·135 | — 59·419 | — 59·072 |
| $[\alpha]_{b_1}$ | 3·390 | 4·815 | — | — |
| $[\alpha]_{b_2}$ | — | — | — 82·056 | — 81·255 |
| $[\alpha]_{db}$ | — | 2·303 | — 97·592 | — 96·886 |
| $[\alpha]_v$ | 0·195 | 2·392 | — 98·584 | — 98·080 |
| $[M]_{r_1}$ | — | — | — 62·068 | — 61·998 |
| $[M]_{r_2}$ | 14·022 | 15·864 | — 62·695 | — 62·425 |
| $[M]_D$ | 15·009 | 17·452 | — 78·318 | — 77·978 |
| $[M]_g$ | 15·033 | 17·657 | — 81·801 | — 81·327 |
| $[M]_{gr}$ | 14·947 | 17·801 | — 92·784 | — 92·242 |
| $[M]_{b_1}$ | 9·836 | 13·970 | — | — |
| $[M]_{b_2}$ | — | — | — 128·13 | — 126·88 |
| $[M]_{db}$ | — | 6·682 | — 152·39 | — 151·29 |
| $[M]_v$ | 0·566 | 6·941 | — 153·94 | — 153·15 |
| $\frac{[\alpha]_{r_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 1·010 | 1·007 |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 1·262 | 1·258 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 1·318 | 1·312 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 1·495 | 1·488 |
| $\frac{[\alpha]_{b_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 2·064 | 2·047 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 2·455 | 2·440 |
| $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 2·480 | 2·470 |
| $[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}$ | — | — | 58·837 | 58·376 |
| $[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}\frac{M}{100}$ | — | — | 91·872 | 91·152 |
| $\frac{[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}}{[\alpha]_D}$ | — | — | 1·173 | 1·169 |

**Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat in Nitrobenzol bei 76·75°.**
(Kurvenblatt 9.)

| Tartrat | Gewichts-% | 24·80 | 52·45 | 70·91 | 82·95 | 92·74 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol-% | 12·27 | 31·87 | 49·88 | 67·10 | 84·41 |
| | Dichte | 1·1341 | 1·1170 | 1·1216 | 1·1102 | 1·1332 |
| | $\alpha_{r_2}$ | − 2·060 | − 2·098 | − 0·564 | + 1·801 | + 4·364 |
| | $\alpha_D$ | − 3·036 | − 3·466 | − 1·622 | + 1·286 | + 4·339 |
| | $\alpha_g$ | − 3·282 | − 3·871 | − 1·972 | + 1·114 | + 4·279 |
| | $\alpha_{gr}$ | − 4·166 | − 5·167 | − 3·262 | + 0·347 | + 4·001 |
| | $\alpha_{b_1}$ | − 7·473 | − 10·209 | − 6·066 | − 3·842 | + 1·481 |
| | $\alpha_v$ | − 6·910 | − 10·071 | − 13·642 | − 9·290 | − 2·837 |
| | $[\alpha]_{r_2}$ | − 7·295 | − 3·567 | − 0·707 | + 1·948 | + 4·137 |
| | $[\alpha]_D$ | − 10·752 | − 5·893 | − 2·032 | + 1·391 | + 4·113 |
| | $[\alpha]_g$ | − 11·623 | − 6·581 | − 2·470 | + 1·205 | + 4·056 |
| | $[\alpha]_{gr}$ | − 14·754 | − 8·785 | − 4·086 | + 0·375 | + 3·784 |
| | $[\alpha]_{b_1}$ | − 26·466 | − 17·357 | − 7·598 | − 4·156 | + 1·404 |
| | $[\alpha]_v$ | − 24·472 | − 17·122 | − 17·088 | − 10·049 | − 2·689 |
| | $[M]_{r_2}$ | − 21·167 | − 10·349 | − 2·050 | + 5·652 | + 12·002 |
| | $[M]_D$ | − 31·196 | − 17·097 | − 5·895 | + 4·036 | + 11·933 |
| | $[M]_g$ | − 33·724 | − 19·095 | − 7·167 | + 3·496 | + 11·768 |
| | $[M]_{gr}$ | − 42·807 | − 25·488 | − 11·855 | + 1·089 | + 11·004 |
| | $[M]_{b_1}$ | − 76·788 | − 50·359 | − 22·045 | − 12·058 | + 4·073 |
| | $[M]_v$ | − 71·003 | − 49·678 | − 49·578 | − 29·156 | − 7·802 |

**Dispersion von Diäthyltartrat in *m*-Nitrotoluol bei 76·75°.**
(Kurvenblatt 10.)

| Tartrat | Gewichts-% | 25·92 | 49·32 | 67·74 | 80·77 | 92·18 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol-% | 14·18 | 31·49 | 49·80 | 66·49 | 84·77 |
| | Dichte | 1·0652 | 1·0996 | 1·0983 | 1·1007 | 1·1016 |
| | $\alpha_{r_2}$ | − 1·836 | − 1·559 | − 0·032 | + 2·799 | + 4·123 |
| | $\alpha_D$ | − 2·688 | − 2·682 | − 0·890 | + 2·526 | + 4·143 |
| | $\alpha_g$ | − 2·917 | − 2·969 | − 1·106 | + 2·391 | + 3·979 |
| | $\alpha_{gr}$ | − 3·711 | − 4·014 | − 2·088 | + 1·817 | + 3·669 |
| | $\alpha_{b_1}$ | − 6·654 | − 8·571 | − 6·538 | − 1·549 | + 1·013 |
| | $\alpha_v$ | − 6·151 | − 7·744 | − 9·252 | − 6·615 | − 3·341 |
| | $[\alpha]_{r_2}$ | − 6·624 | − 2·864 | − 0·043 | + 3·479 | + 4·045 |
| | $[\alpha]_D$ | − 9·698 | − 4·927 | − 1·192 | + 3·139 | + 4·064 |
| | $[\alpha]_g$ | − 10·524 | − 5·454 | − 1·148 | + 2·972 | + 3·903 |
| | $[\alpha]_{gr}$ | − 13·389 | − 7·373 | − 2·796 | + 2·258 | + 3·599 |
| | $[\alpha]_{b_1}$ | − 24·007 | − 15·744 | − 8·754 | − 1·925 | + 0·994 |
| | $[\alpha]_v$ | − 22·192 | − 14·225 | − 12·387 | − 8·221 | − 3·277 |
| | $[M]_{r_2}$ | − 19·219 | − 8·309 | − 0·124 | + 10·093 | + 11·735 |
| | $[M]_D$ | − 28·138 | − 14·294 | − 3·457 | + 9·109 | + 11·792 |
| | $[M]_g$ | − 30·535 | − 15·824 | − 4·297 | + 8·622 | + 11·325 |
| | $[M]_{gr}$ | − 38·846 | − 21·393 | − 8·111 | + 6·552 | + 10·443 |
| | $[M]_{b_1}$ | − 69·654 | − 45·681 | − 25·398 | − 5·586 | + 2·883 |
| | $[M]_v$ | − 64·388 | − 41·273 | − 35·941 | − 23·853 | − 9·509 |

**Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat in Naphtalin bei 99·0°.**
(Kurvenblatt 13.)

| Tartrat | Gewichts-% | 31·74 | 52·89 | 69·49 | 82·34 | 91·92 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mol-% | 17·03 | 33·13 | 50·12 | 67·30 | 83·39 |
| | Dichte | 0·9997 | 1·0217 | 1·0433 | 1·0221 | 1·0705 |
| | $\alpha_{r_2}$ | + 0·814 | + 2·337 | + 3·547 | + 5·035 | + 5·530 |
| | $\alpha_D$ | + 0·682 | + 2·368 | + 3·815 | + 5·427 | + 6·104 |
| | $\alpha_g$ | + 0·583 | + 2·248 | + 3·858 | + 5·368 | + 6·170 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_{gr}$ | + 0·329 | + 2·060 | + 3·751 | + 5·525 | + 6·048 |
| $\alpha_{b_1}$ | − 0·944 | + 0·520 | + 2·063 | + 3·958 | + 4·830 |
| $\alpha_v$ | − 3·099 | − 1·983 | − 0·408 | + 1·327 | + 2·203 |
| $[\alpha]_{r_2}$ | + 2·555 | + 4·307 | + 4·872 | + 5·957 | + 5·596 |
| $[\alpha]_D$ | + 2·140 | + 4·364 | + 5·240 | + 6·421 | + 6·177 |
| $[\alpha]_g$ | + 1·830 | + 4·143 | + 5·299 | + 6·351 | + 6·244 |
| $[\alpha]_{gr}$ | + 1·035 | + 3·796 | + 5·152 | + 6·532 | + 6·121 |
| $[\alpha]_{b_1}$ | − 2·963 | + 0·958 | + 2·834 | + 4·683 | + 4·888 |
| $[\alpha]_v$ | − 9·728 | − 3·654 | − 0·560 | + 1·570 | + 2·229 |
| $[M]_{r_2}$ | + 7·413 | + 12·495 | + 14·135 | + 17·285 | + 16·237 |
| $[M]_D$ | + 6·211 | + 12·661 | + 15·204 | + 18·630 | + 17·923 |
| $[M]_g$ | + 5·310 | + 12·019 | + 15·375 | + 18·428 | + 18·117 |
| $[M]_{gr}$ | + 3·003 | + 11·014 | + 14·948 | + 18·951 | + 17·759 |
| $[M]_{b_1}$ | − 8·597 | + 2·780 | + 8·221 | + 13·587 | + 14·182 |
| $[M]_v$ | − 28·224 | − 10·602 | − 1·626 | + 4·556 | + 6·469 |

Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat in Äthylenbromid bei 76·75°.

(Kurvenblatt 11.)

| Tartrat | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 8·43 | 21·62 | 53·79 | 76·58 | 92·34 |
| Mol-% | 5·63 | 15·16 | 42·99 | 67·93 | 88·65 |
| Dichte | 1·9192 | 1·7279 | 1·3996 | 1·2363 | 1·1435 |
| $\alpha_{r_2}$ | − 0·178 | + 0·019 | + 1·747 | + 3·404 | + 4·732 |
| $\alpha_D$ | − 0·355 | − 0·307 | + 1·534 | + 3·459 | + 4·899 |
| $\alpha_g$ | − 0·410 | − 0·401 | + 1·456 | + 3·305 | + 4·867 |
| $\alpha_{gr}$ | − 0·596 | − 0·753 | + 1·037 | + 2·983 | + 4·744 |
| $\alpha_{b_1}$ | − 1·314 | − 2·293 | − 1·164 | + 1·210 | + 2·911 |
| $\alpha_{db}$ | − 2·311 | − 4·460 | — | — | — |
| $\alpha_v$ | − 2·414 | − 4·519 | − 4·912 | − 2·556 | − 0·485 |
| $[\alpha]_{r_2}$ | − 1·096 | + 0·051 | + 2·312 | + 3·582 | + 4·465 |
| $[\alpha]_D$ | − 2·185 | − 0·819 | + 2·030 | + 3·639 | + 4·622 |
| $[\alpha]_g$ | − 2·522 | − 1·070 | + 1·927 | + 3·477 | + 4·592 |
| $[\alpha]_{gr}$ | − 3·668 | − 2·008 | + 1·372 | + 3·139 | + 4·476 |
| $[\alpha]_{b_1}$ | − 8·088 | − 6·116 | − 1·540 | + 1·273 | + 2·747 |
| $[\alpha]_{db}$ | − 14·224 | − 11·895 | — | — | — |
| $[\alpha]_v$ | − 14·858 | − 12·053 | − 6·499 | − 2·689 | − 0·458 |
| $[M]_{r_2}$ | − 3·179 | + 0·147 | + 6·707 | + 10·392 | + 12·954 |
| $[M]_D$ | − 6·340 | − 2·376 | + 5·889 | + 10·560 | + 13·411 |
| $[M]_g$ | − 7·317 | − 3·103 | + 5·590 | + 10·089 | + 13·323 |
| $[M]_{gr}$ | − 10·646 | − 5·827 | + 3·981 | + 9·106 | + 12·987 |
| $[M]_{b_1}$ | − 23·466 | − 17·744 | − 4·469 | + 3·694 | + 7·969 |
| $[M]_{db}$ | − 41·271 | − 34·513 | — | — | — |
| $[M]_v$ | − 43·110 | − 34·970 | − 18·857 | − 7·803 | − 1·328 |

Dispersion von Diäthyldiacetyltartrat und Phenol bei 76·75°.

(Kurvenblatt 12.)

| Tartrat | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 30·87 | 55·45 | 68·37 | 84·38 | 94·58 |
| Mol-% | 12·64 | 28·75 | 41·20 | 63·65 | 84·98 |
| Dichte | 1·0509 | 1·0965 | 1·0777 | 1·0901 | 1·0985 |
| $\alpha_{r_2}$ | + 1·629 | + 1·861 | + 2·003 | + 3·006 | + 4·451 |
| $\alpha_D$ | + 1·743 | + 1·744 | + 1·830 | + 2·905 | + 4·619 |
| $\alpha_g$ | + 1·717 | + 1·691 | + 1·729 | + 2·799 | + 4·620 |
| $\alpha_{gr}$ | + 1·238 | + 1·399 | + 1·332 | + 2·424 | + 4·380 |
| $\alpha_{b_1}$ | + 1·163 | − 0·260 | − 0·988 | − 0·061 | + 2·396 |
| $\alpha_{db}$ | — | − 2·877 | — | − 3·633 | − 0·489 |
| $\alpha_v$ | + 0·011 | − 3·050 | − 4·368 | − 4·021 | − 1·605 |
| $[\alpha]_{r_2}$ | + 5·003 | + 3·049 | + 2·708 | + 3·233 | + 4·268 |
| $[\alpha]_D$ | + 5·353 | + 2·857 | + 2·474 | + 3·125 | + 4·429 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_g$ | + 5·264 | + 2·771 | + 2·338 | + 3·011 | + 4·430 |
| $[\alpha]_{gr}$ | + 3·802 | + 2·292 | + 1·801 | + 2·607 | + 4·199 |
| $[\alpha]_{b_1}$ | + 3·572 | — 0·426 | — 1·336 | — 0·066 | + 2·297 |
| $[\alpha]_{db}$ | — | — 4·714 | — | — 3·909 | — 0·469 |
| $[\alpha]_v$ | + 0·034 | — 4·997 | — 5·906 | — 4·324 | — 1·539 |
| $[M]_{r_2}$ | + 14·517 | + 8·846 | + 7·857 | + 9·381 | + 12·382 |
| $[M]_D$ | + 15·532 | + 8·290 | + 7·179 | + 9·066 | + 12·879 |
| $[M]_g$ | + 15·274 | + 8·038 | + 6·782 | + 8·735 | + 12·882 |
| $[M]_{gr}$ | + 11·032 | + 6·650 | + 5·225 | + 7·565 | + 12·184 |
| $[M]_{b_1}$ | + 10·364 | — 1·236 | — 3·876 | — 0·190 | + 6·665 |
| $[M]_{db}$ | — | — 13·676 | — | — 11·337 | — 1·360 |
| $[M]_v$ | + 0·098 | — 14·499 | — 17·135 | — 12·548 | — 4·465 |

Dispersion von Menthol in Nitrobenzol bei 76·75°.
(Kurvenblatt 14.)

| Menthol | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 11·33 | 36·12 | 51·11 | 68·61 | 86·73 |
| Mol-% | 9·15 | 30·84 | 45·17 | 63·27 | 83·74 |
| Dichte | 1·1006 | 1·0175 | 0·9735 | 0·9258 | 0·8836 |
| $\alpha_{r_1}$ | — 3·620 | — 13·880 | — 19·077 | — 24·928 | — 30·209 |
| $\alpha_D$ | — 5·774 | — 17·400 | — 23·973 | — 31·383 | — 37·975 |
| $\alpha_g$ | — 6·006 | — 18·140 | — 24·986 | — 32·681 | — 39·588 |
| $\alpha_{gr}$ | — 6·829 | — 20·623 | — 28·330 | — 37·102 | — 44·895 |
| $\alpha_{b_2}$ | — 9·195 | — 27·812 | — 38·247 | — 50·273 | — 60·696 |
| $\alpha_{db}$ | — | — | — 36·035 | — 49·993 | — 65·973 |
| $\alpha_v$ | — 9·066 | — 27·576 | — 35·899 | — 55·848 | — 72·218 |
| $[\alpha]_{r_1}$ | — 28·928 | — 37·610 | — 38·193 | — 39·044 | — 39·267 |
| $[\alpha]_D$ | — 46·141 | — 47·148 | — 47·996 | — 49·216 | — 49·361 |
| $[\alpha]_g$ | — 47·995 | — 49·154 | — 50·024 | — 51·252 | — 51·458 |
| $[\alpha]_{gr}$ | — 54·572 | — 55·882 | — 56·718 | — 58·186 | — 58·356 |
| $[\alpha]_{b_2}$ | — 73·479 | — 75·362 | — 76·573 | — 78·841 | — 78·895 |
| $[\alpha]_{db}$ | — | — | — 72·144 | — 78·402 | — 85·754 |
| $[\alpha]_v$ | — 72·448 | — 74·722 | — 71·872 | — 87·584 | — 93·871 |
| $[M]_{r_1}$ | — 45·172 | — 58·720 | — 59·640 | — 61·045 | — 61·315 |
| $[M]_D$ | — 72·050 | — 73·623 | — 74·946 | — 76·853 | — 77·078 |
| $[M]_g$ | — 74·945 | — 76·754 | — 78·113 | — 80·031 | — 80·352 |
| $[M]_{gr}$ | — 85·215 | — 87·260 | — 88·567 | — 90·858 | — 91·124 |
| $[M]_{b_2}$ | — 114·74 | — 117·68 | — 119·57 | — 123·11 | — 123·20 |
| $[M]_{db}$ | — | — | — 112·65 | — 122·43 | — 133·91 |
| $[M]_v$ | — 113·13 | — 116·68 | — 112·23 | — 136·77 | — 146·58 |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·595 | 1·254 | 1·257 | 1·259 | 1·257 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·659 | 1·307 | 1·310 | 1·311 | 1·311 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·887 | 1·486 | 1·485 | 1·488 | 1·486 |
| $\frac{[\alpha]_{b_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·540 | 2·004 | 2·005 | 2·017 | 2·009 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{r_1}}$ | — | — | 1·889 | 2·006 | 2·184 |
| $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·504 | 1·987 | 1·882 | 2·240 | 2·391 |
| $[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}$ | — 43·52 | — 37·11 | — 33·68 | — 48·49 | — 54·60 |
| $([\alpha]_v - [\alpha]_{r_1})\frac{M}{100}$ | — 67·96 | — 57·96 | — 52·59 | — 75·72 | — 85·26 |
| $\frac{[\alpha]_v - \alpha_{r_1}}{[\alpha]_D}$ | 0·943 | 0·787 | 0·702 | 0·985 | 1·106 |

**Dispersion von Menthol in Anethol bei 76·75°.**
(Kurvenblatt 16.)

| Menthol | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 9·90 | 34·60 | 53·01 | 67·87 | 84·85 |
| Mol-% | 9·44 | 33·41 | 51·69 | 66·71 | 84·94 |
| Dichte | 0·9327 | 0·9059 | 0·8891 | 0·8770 | 0·8644 |
| $\alpha_{r_1}$ | — 3·460 | — 12·037 | — 18·367 | — 23·358 | — 29·013 |
| $\alpha_D$ | — 4·300 | — 15·058 | — 23·061 | — 29·349 | — 36·448 |
| $\alpha_g$ | — 4·470 | — 15·740 | — 24·131 | — 30·605 | — 38·025 |
| $\alpha_{gr}$ | — 5·080 | — 17·843 | — 27·381 | — 34·713 | — 43·087 |
| $\alpha_{b_2}$ | — 6·960 | — 24·778 | — 37·360 | — 47·822 | — 58·810 |
| $\alpha_{db}$ | — 8·296 | — 29·419 | — 44·677 | — 56·991 | — 70·950 |
| $\alpha_v$ | — 8·393 | — 29·548 | — 45·275 | — 57·406 | — 71·631 |
| $[\alpha]_{r_1}$ | — 37·333 | — 38·258 | — 38 816 | — 39·089 | — 39·405 |
| $[\alpha]_D$ | — 46·396 | — 47·859 | — 48·739 | — 49·115 | — 49·503 |
| $[\alpha]_g$ | — 48·230 | — 50·027 | — 51·001 | — 51·217 | — 51·645 |
| $[\alpha]_{gr}$ | — 54·812 | — 58·166 | — 57·869 | — 58·092 | — 58·520 |
| $[\alpha]_{b_2}$ | — 75·097 | — 78·753 | — 78·960 | — 80·029 | — 79·875 |
| $[\alpha]_{db}$ | — 89·512 | — 93·503 | — 94·207 | — 95·374 | — 96·364 |
| $[\alpha]_v$ | — 90·559 | — 93·913 | — 95·688 | — 96·068 | — 97·289 |
| $[M]_{r_1}$ | — 58·296 | — 59·740 | — 60·612 | — 61·039 | — 62·821 |
| $[M]_D$ | — 72·448 | — 74·733 | — 76·107 | — 76·694 | — 77·300 |
| $[M]_g$ | — 75·314 | — 78·118 | — 79·638 | — 79·977 | — 80·645 |
| $[M]_{gr}$ | — 85·590 | — 90·827 | — 90·364 | — 90·711 | — 91·381 |
| $[M]_{b_2}$ | — 117·27 | — 122·97 | — 123·30 | — 124·97 | — 124·73 |
| $[M]_{db}$ | — 139·77 | — 146·01 | — 147·11 | — 148·93 | — 150·47 |
| $[M]_v$ | — 141·41 | — 146·65 | — 149·42 | — 150·01 | — 151·92 |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·243 | 1·251 | 1·256 | 1·257 | 1·256 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·292 | 1·308 | 1·314 | 1·310 | 1·311 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·468 | 1·520 | 1·491 | 1·486 | 1·485 |
| $\frac{[\alpha]_{b_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·012 | 2·059 | 2·034 | 2·047 | 2·027 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·398 | 2·444 | 2·427 | 2·440 | 2·446 |
| $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·426 | 2·455 | 2·465 | 2·458 | 2·469 |
| $[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}$ | — 53·23 | — 55·66 | — 56·87 | — 56·98 | — 57·88 |
| $([\alpha]_v - [\alpha])_{r_1} \frac{M}{100}$ | — 83·11 | — 86·91 | — 88·81 | — 88·97 | — 89·10 |
| $\frac{[\alpha]_v - \alpha_{r_1}}{[\alpha]_D}$ | 1·147 | 1·163 | 1·167 | 1·160 | 1·169 |

**Dispersion von Menthol in Methylurethan bei 76·75°.**
(Kurvenblatt 17.)

| Menthol | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 33·38 | 56·80 | 74·28 | 84·39 | 92·46 |
| Mol-% | 14·12 | 38·72 | 58·13 | 72·21 | 85·90 |
| Dichte | 1·0068 | 0·9429 | 0·9056 | 0·8846 | 0·8669 |
| $\alpha_{r_1}$ | — 12·918 | — 20·981 | — 26·189 | — 29·265 | — 31·683 |
| $\alpha_D$ | — 16·207 | — 26·445 | — 32·955 | — 36·906 | — 40·022 |
| $\alpha_g$ | — 16·895 | — 27·465 | — 34·626 | — 38·518 | — 42·191 |
| $\alpha_{gr}$ | — 19 147 | — 31·296 | — 39·306 | — 43·735 | — 47·363 |
| $\alpha_{b_2}$ | — 26·899 | — 42·928 | — 53·093 | — 59·797 | — 64·963 |
| $\alpha_{db}$ | — 31·464 | — | — | — 71·671 | — 77·545 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha_v$ | — 31·759 | — 51·727 | — 64·629 | — 72·484 | — 78·513 |
| $[\alpha]_{r_1}$ | — 38·288 | — 39·027 | — 38·780 | — 39·047 | — 40·290 |
| $[\alpha]_D$ | — 48·036 | — 49·190 | — 48·799 | — 49·242 | — 50·894 |
| $[\alpha]_g$ | — 50·075 | — 51·087 | — 51·273 | — 51·393 | — 53·652 |
| $[\alpha]_{gr}$ | — 56·750 | — 58·213 | — 58·203 | — 58·354 | — 60·229 |
| $[\alpha]_{b_2}$ | — 79·726 | — 79·850 | — 78·618 | — 79·785 | — 82·610 |
| $[\alpha]_{db}$ | — 93·256 | — | — | — 95·628 | — 98·615 |
| $[\alpha]_v$ | — 94·130 | — 96·217 | — 95·70 | — 96·713 | — 99·841 |
| $[M]_{r_1}$ | — 59·787 | — 60·927 | — 60·555 | — 60·973 | — 62·913 |
| $[M]_D$ | — 75·009 | — 76·811 | — 76·200 | — 76·893 | — 79·472 |
| $[M]_g$ | — 78·193 | — 79·774 | — 80·059 | — 80·251 | — 83·779 |
| $[M]_{gr}$ | — 88·616 | — 90·901 | — 90·885 | — 91·121 | — 94·049 |
| $[M]_{b_2}$ | — 124·49 | — 124·69 | — 122·76 | — 124·59 | — 129·00 |
| $[M]_{db}$ | — 145·62 | — | — | — 149·33 | — 153·99 |
| $[M]_v$ | — 146·99 | — 150·24 | — 149·44 | — 151·02 | — 155·90 |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·255 | 1·259 | 1·258 | 1·261 | 1·263 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·308 | 1·309 | 1·322 | 1·316 | 1·332 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·482 | 1·492 | 1·501 | 1·494 | 1·495 |
| $\frac{[\alpha]_{b_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·082 | 2·046 | 2·027 | 2·043 | 2·050 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·436 | — | — | 2·449 | 2·448 |
| $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_{r_1}}$ | 2·459 | 2·465 | 2·468 | 2·477 | 2·478 |
| $[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}$ | — 55·84 | — 57·19 | — 56·92 | — 57·67 | — 59·55 |
| $([\alpha]_v - [\alpha]_{r_1})\frac{M}{100}$ | — 87·20 | — 89·31 | — 88·89 | — 90·05 | — 92·99 |
| $\frac{[\alpha]_v - [\alpha]_{r_1}}{[\alpha]_D}$ | 1·163 | 1·163 | 1·166 | 1·171 | 1·170 |

**Dispersion von Menthol in Naphtalin bei 99°.**
(Kurvenblatt 15.)

| Menthol | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewichts-% | 19·40 | 35·87 | 54·17 | 69·89 | 84·76 | 92·63 |
| Mol-% | 16·49 | 31·45 | 49·52 | 65·63 | 82·02 | 91·16 |
| Dichte | 0·9399 | 0·9127 | 0·8877 | 0·8687 | 0·8519 | 0·8452 |
| $\alpha_{r_2}$ | — 6·416 | — 12·115 | — 18·279 | — 23·416 | — 28·441 | — 31·433 |
| $\alpha_D$ | — 8·042 | — 15·149 | — 22·985 | — 29·362 | — 35·632 | — 39·240 |
| $\alpha_g$ | — 8·359 | — 15·723 | — 24·146 | — 30·612 | — 35·714 | — 40·898 |
| $\alpha_{gr}$ | — 9·490 | — 17·878 | — 27·083 | — 34·716 | — 42·078 | — 46·418 |
| $\alpha_{db}$ | — 15·660 | — 29·680 | — 44·899 | — 57·364 | — 69·444 | — 76·740 |
| $\alpha_v$ | — | — | — | — | — 69·786 | — 77·183 |
| $[\alpha]_{r_2}$ | — 35·039 | — 37·708 | — 37·849 | — 38·405 | — 39·222 | — 39·981 |
| $[\alpha]_D$ | — 42·919 | — 46·078 | — 47·593 | — 48·157 | — 49·139 | — 49·911 |
| $[\alpha]_g$ | — 45·650 | — 47·824 | — 49·997 | — 50·207 | — 50·871 | — 52·020 |
| $[\alpha]_{gr}$ | — 51·827 | — 54·379 | — 56·078 | — 56·938 | — 58·028 | — 59·041 |
| $[\alpha]_{db}$ | — 85·555 | — 90·276 | — 92·968 | — 94·083 | — 95·768 | — 97·609 |
| $[\alpha]_v$ | — | — | — | — | — 96·239 | — 98·173 |
| $[M]_{r_2}$ | — 54·714 | — 58·882 | — 59·101 | — 59·970 | — 61·246 | — 62·431 |
| $[M]_D$ | — 67·019 | — 71·952 | — 74·317 | — 75·200 | — 76·731 | — 77·937 |
| $[M]_g$ | — 71·284 | — 74·678 | — 78·071 | — 78·399 | — 79·436 | — 81·230 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[M]_{gr}$ | — 90·929 | — 84·913 | — 87·567 | — 88·910 | — 90·612 | — 92·194 |
| $[M]_{db}$ | — 133·60 | — 140·96 | — 145·17 | — 146·91 | — 149·54 | — 152·42 |
| $[M]_{v}$ | — | — | — | — | — 150·28 | — 153·30 |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{r_2}}$ | 1·225 | 1·222 | 1·258 | 1·254 | 1·253 | 1·248 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_{r_2}}$ | 1·303 | 1·268 | 1·321 | 1·307 | 1·297 | 1·316 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_{r_2}}$ | 1·479 | 1·442 | 1·482 | 1·483 | 1·480 | 1·477 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_{r_2}}$ | 2·442 | 2·394 | 2·456 | 2·450 | 2·442 | 2·441 |
| $\frac{[\alpha]_{v}}{[\alpha]_{r_2}}$ | — | — | — | — | 2·454 | 2·456 |
| $[\alpha]_{db} - [\alpha]_{r_2}$ | — 50·52 | — 52·57 | — 55·12 | — 55·68 | — 56·55 | — 57·63 |
| $([\alpha]_{db} - [\alpha]_{r_2}) \cdot \frac{M}{100}$ | — 78·89 | — 82·08 | — 86·07 | — 86·94 | — 88·29 | — 89·99 |
| $\frac{[\alpha]_{db} - [\alpha]_{r_2}}{[\alpha]_D}$ | 1·177 | 1·141 | 1·158 | 1·156 | 1·151 | 1·155 |
| $\frac{[\alpha]_{v} - [\alpha]_{r_2}}{[\alpha]_D}$ | — | — | — | — | 1·161 | 1·166 |

### Diskussion der Dispersionsresultate.

Eine interessante Erscheinung zeigen die Dispersionskoeffizienten des Menthols in reinem Zustand und in den Lösungen; sie sind von der Temperatur und Konzentration fast oder ganz unabhängig und bleiben für alle untersuchten Lösungen mit Ausnahme jener in Nitrobenzol konstant. In den Nitrobenzol-Mentholgemischen scheint die Abweichung von der sonstigen Konstanz in der schwachen Eigenfärbung des Nitrobenzols begründet zu sein, was man schon nach dem Verlauf der Dispersionskurven annehmen kann, die von den Kurven der andern drei Mentholsysteme auffallend abweichen. Eine solche Konstanz der Dispersion mit der Temperatur hat auch schon Gernez[1]) bei seinen Studien über das optische Drehungsvermögen der aktiven Essenzen beobachtet. In unserm Falle bringt diese Erscheinung neuerdings die Bestätigung unserer Auffassung, dass das Menthol in dem untersuchten Temperaturintervall 76·75° bis 99° sowohl, als auch in den Lösungen der verschiedenen von uns angewendeten inaktiven Verbindungen fast vollständig identisch mit sich selbst bleibt. Wir wollen deshalb die beobachteten Maximal- und Minimalwerte der Dispersionskoeffizienten für die verschiedenen Farben in eine Tabelle zusammenlegen, um die Über-

[1]) Ann. Ecole Norm. Sup. **1**, 1.

sichtlichkeit des Phänomens zu erleichtern. Dabei nehmen wir natürlich die Werte in Nitrobenzol für sich auf.

| Farbe | Maximum | Minimum | Mittelwert aller Werte | In Nitrobenzol Maximum | In Nitrobenzol Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{[\alpha]_{r_2}}{[\alpha]_{r_1}}$ | 1·010 | 1·007 | 1·009 | — | — |
| $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r}$ | 1·263 | 1·222 | 1·252 | 1·595 | 1·256 |
| $\frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_r}$ | 1·332 | 1·268 | 1·309 | 1·659 | 1·310 |
| $\frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r}$ | 1·520 | 1·442 | 1·490 | 1·887 | 1·487 |
| $\frac{[\alpha]_{b_2}}{[\alpha]_r}$ | 2·082 | 2·012 | 2·046 | 2·540 | 2·009 |
| $\frac{[\alpha]_{db}}{[\alpha]_r}$ | 2·456 | 2·394 | 2·438 | — | 2·026 |
| $\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_r}$ | 2·480 | 2·426 | 2·463 | 2·504 | 2·125 |
| $\frac{[\alpha]_v - [\alpha]_r}{[\alpha]_D}$ | 1·173 | 1·147 | 1·165 | 1·106 | — |

Wiewohl die Dispersionskoeffizienten von Menthol in Naphtalin auf $[\alpha]_{r_2}$ bezogen sind und deshalb etwas kleiner als die auf $[\alpha]_{r_1}$ bezogenen sind, meinten wir, sie, ohne einen besondern Fehler zu begehen, in das allgemeine Mittel einbeziehen zu dürfen, da ihre Einzelwerte bis an die der andern Gemische zuweilen heranreichen.

Die Koeffizienten, wo Nitrobenzol als Lösungsmittel diente, zeigen in charakteristischer Weise den Einfluss der Eigenfarbe des Nitrobenzols und dessen Absorptionsfähigkeit für die Strahlen links und rechts von Gelb und Grün. Die Dispersionen der an Nitrobenzol reichsten Mentholösung, die wir unter „Maximum" angeben, weichen ganz von den Mittelwerten ab, die aus den andern vier Menthol-Nitrobenzolgemischen berechnet sind. Die Verschiedenheit und Kleinheit des Koeffizienten $\frac{[\alpha]_v - [\alpha]_r}{[\alpha]_D}$ ist in den kleinen Werten von $[\alpha]_v$ gelegen.

Die Koeffizienten $[\alpha]_v - [\alpha]_r$ und $[\alpha]_v - [\alpha]_r \frac{M}{100}$ zeigen keine besondere Konstanz; sie scheinen mit zunehmender Konzentration an Menthol sich dessen Werten im reinen Zustande zu nähern.

Bei der Betrachtung der graphischen Darstellungen unserer Dispersionsmessungen fällt vor allem die im allgemeinen grosse Kontinuier-

lichkeit des Kurvenverlaufes auf, so dass für eine erste Übersicht von der Tatsache abstrahiert werden kann, dass die Gemische mit Tartrat teils positive, teils negative Dispersionswerte geben. Man sieht, dass die Kurven für das Drehungsvermögen des reinen Menthols für die verschiedenen Wellenlängen einander parallel verlaufen, während sie sich im Falle des Tartrats öfters kreuzen. A priori und vom theoretischen Standpunkte aus liegt in dieser Erscheinung nichts Anormales. Selbstverständlich treten die gleichen Erscheinungen auch bei den Tartratgemischen auf, sowohl für $[\alpha]$, als auch für $[M]$, da sie ja nur durch Multiplikation von $\alpha$ mit konstanten Grössen erhalten werden. Ein Fehler in der Dichte um $\pm {}^1/_{500}$ ist nicht die Ursache, denn er ändert den absoluten Wert von $[\alpha]$ nur um $\pm 0{\cdot}02\,\%$. Die Mentholgemische geben keine solchen Kreuzungsstellen in den Dispersionskurven, mit Ausnahme der Gemische mit Nitrobenzol, und treten dort nur im Blau auf. Da ähnliche Erscheinungen in gleich ausgesprochener Weise sich bei den Systemen Tartrat mit Nitrobenzol oder mit *m*-Nitrotoluol und in ähnlichen Konzentrationen für das *v*- und *db*-Licht wiederholen, so liegt die Ursache wohl an der Absorptionsfähigkeit des Nitrobenzols für gewisse im Blau und Violett gelegene Linien. Dass diese Erscheinung bisher nicht beobachtet wurde, liegt daran, dass man noch keine Dispersionsmessungen unter solchen Umständen so weit im blauen Licht vornahm.

Bei den Tartratgemischen finden sich die Kreuzungsstellen in allen Farben, was als Anzeichen dafür gelten kann, dass diese Systeme viel komplexer gestaltet sind als die mit Menthol.

Die Gesamtheit der bisher durch das Studium der Rotationsdispersion erhaltenen Erfahrungen scheint zu beweisen, dass für einen optisch aktiven Körper, der nur aus einem einheitlichen chemischen Individuum zusammengesetzt ist, der Drehungswinkel $\alpha$, bzw. das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ mit zunehmender Wellenlänge algebraisch wächst oder fällt, mit Ausnahme jener Regionen des Spektrums, die den Absorptionsbanden des optisch aktiven Körpers entsprechen, wo man dann sehr starke, bisher noch nicht genug erforschte Anomalien erkennt, wie sie beispielsweise bei Kupfer- oder Chromtartrat in Kalilauge[1]) auftreten. Was wir mit normaler Rotationsdispersion bezeichnen, ist noch nicht auf absoluten theoretischen Überlegungen begründet, aber die Eigenschaft, dass der Drehungswinkel mit der Brechbarkeit der Strahlen algebraisch zu- oder abnimmt, ist so oft an aktiven Flüssigkeiten ein-

[1]) Siehe Cotton, Compt. rend. **120**, 989. 1044 (1895); Ann. Chim. Phys. [7] 8, 347 (1896).

facher Konstitution verifiziert worden, dass man sie als erstes Kriterium für normale oder anormale Dispersion benutzen kann.

In dieser Weise betrachtet, sind die Dispersionskurven unserer binären Systeme des Menthols von normalem Charakter. Die des Tartrates zeigen zwei Typen. Die Gemische mit Phenol zeigen ein Minimum, während bei den andern der Drehungswinkel algebraisch mit abnehmender Wellenlänge wächst, und die Dispersionen des Tartrats in Naphtalin für die Farben von Rot bis Grün durch ein Maximum gehen. Es ist leicht möglich, dass diese Erscheinungen in den zwei genannten Systemen mit der Dissociation des Tartrats in diesen Lösungsmitteln im Zusammenhang stehen. Die Dispersionskurven der Systeme mit Tartrat sind Fälle ausgesprochen anormaler Dispersion, was also unsere vorhin ausgesprochene Meinung bestätigt, dass die Tartratsysteme bedeutend komplexer Natur sind als die des Menthols.

Die Regelmässigkeit und Kontinuität des Verlaufes unserer Kurven kann als eine Bestätigung der Folgerung aufgefasst werden, welche wir für den Zustand, indem sich die zwei optisch aktiven Körper in den verschiedenen Systemen befinden, aufgestellt haben. Wir folgerten das Nichtvorhandensein von beständigen Molverbindungen im festen und flüssigen Zustand zwischen dem optisch aktiven und dem inaktiven Körper und konnten mit aller Reserve nur in einigen Fällen die Möglichkeit der Existenz von stark dissociierten, unbeständigen, also wenn überhaupt, dann nur in ganz kleinen Mengen vorhandenen Molverbindungen zwischen aktiver und inaktiver Komponente annehmen. Da das Drehungsvermögen einer optisch aktiven Substanz im allgemeinen schon durch die kleinste chemische Substitution verhältnismässig stark geändert wird, so haben wir in dem regelmässigen Kurvenverlauf einen neuen Beweis für das Begründete dieser eben zitierten Folgerung, der Nichtexistenz von Molverbindungen in unsern Gemischen.

Es bleibt uns also noch übrig, den für die verschiedenen Gemische verschiedenen Gang der Dispersionskurven, resp. ihre Abweichungen zu untersuchen. Wir stellen hierzu die folgende Tabelle auf, in welcher wir die den Kurven entnommenen Werte von $[\alpha]$ für gleiche Konzentrationen des optisch aktiven Körpers in den verschiedenen Gemischen vereinigen.

| | $[\alpha]_{r_2}$ | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_g$ | $[\alpha]_{gr}$ | $[\alpha]_{b_1}$ | $[\alpha]_v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 Mol-% Tartrat in Nitrobenzol | — 4·86 | — 7·61 | — 8·37 | — 10·9 | — 20·56 | — 19·72 |
| 50 „ „ „ „ | — 0·66 | — 1·98 | — 2·45 | — 4·01 | — 7·55 | — 16·98 |
| 75 „ „ „ „ | + 2·96 | + 2·59 | + 2·43 | + 1·86 | — 1·73 | — 6·87 |
| 25 „ „ „ *m*-Nitrotoluol | — 4·32 | — 6·78 | — 7·43 | — 9·70 | — 19·05 | — 17·43 |
| 50 „ „ „ „ | — 0·01 | — 1·16 | — 1·14 | — 2·73 | — 8·63 | — 12·28 |
| 75 „ „ „ „ | + 3·71 | + 3·55 | + 3·29 | + 2·83 | — 0·62 | — 6·02 |
| 25 „ „ „ Äthylenbromid | + 0·85 | + 0·24 | + 0·03 | — 0·78 | — 4·46 | — 10·03 |
| 50 „ „ „ „ | + 2·66 | + 2·52 | + 2·36 | + 1·87 | — 0·74 | — 5·39 |
| 75 „ „ „ „ | + 3·91 | + 4·03 | + 3·83 | + 3·56 | + 1·77 | — 1·42 |
| 25 „ „ „ Phenol | + 3·49 | + 4·01 | + 3·83 | + 2·64 | + 0·48 | — 3·81 |
| 50 „ „ „ „ | + 2·89 | + 2·70 | + 2·54 | + 2·06 | — 0·87 | — 5·29 |
| 75 „ „ „ „ | + 3·78 | + 3·78 | + 3·78 | + 3·42 | + 1·17 | — 2·15 |
| 100 „ „ rein bei 67·75° | + 5·350 | + 5·727 | + 5·736 | + 5·703 | + 3·753 | + 0·216 |
| 25 „ „ in Naphtalin | + 3·53 | + 3·36 | + 3·06 | + 2·52 | — 0·86 | — 6·45 |
| 50 „ „ „ „ | + 4·85 | + 5·22 | + 5·27 | + 5·11 | + 2·80 | — 0·54 |
| 75 „ „ „ „ | + 5·76 | + 6·32 | + 6·32 | + 6·32 | + 4·78 | + 1·88 |
| 100 „ „ rein bei 99·0° | + 5·945 | + 6·540 | + 6·617 | + 6·671 | + 5·235 | + 2·601 |

| | $[\alpha]_{r_1}$ | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_g$ | $[\alpha]_{gr}$ | $[\alpha]_{b_2}$ | $[\alpha]_{db}$ | $[\alpha]_v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 Mol-% Menthol in Nitrobenzol | — 35·31 | — 46·88 | — 47·09 | — 55·52 | — 75·09 | — | — 73·94 |
| 50 „ „ „ „ | — 38·38 | — 48·29 | — 50·21 | — 56·92 | — 77·20 | 73·68 | — 75·79 |
| 75 „ „ „ „ | — 39·21 | — 49·19 | — 51·62 | — 71·00 | — 78·99 | 82·25 | — 91·27 |
| 25 „ „ „ Anethol | — 37·40 | — 47·45 | — 49·57 | — 57·32 | — 77·75 | 92·15 | — 93·24 |
| 50 „ „ „ „ | — 39·00 | — 48·93 | — 51·23 | — 58·15 | — 79·09 | 94·01 | — 95·74 |
| 75 „ „ „ „ | — 39·26 | — 49·12 | — 51·55 | — 58·53 | — 79·90 | 95·61 | — 97·02 |
| 25 „ „ „ Methylurethan | — 38·74 | — 49·63 | — 50·85 | — 57·64 | — 79·89 | — | — 95·16 |
| 50 „ „ „ „ | — 38·87 | — 48·93 | — 51·43 | — 58·47 | — 79·35 | — | — 96·06 |
| 75 „ „ „ „ | — 39·45 | — 49·63 | — 52·13 | — 59·17 | — 80·45 | — | — 97·53 |
| 100 „ „ rein bei 76·75° | — 39·749 | — 50·155 | — 52·385 | — 59·419 | — 82·056 | 97·592 | — 98·584 |

| | $[\alpha]_{r_2}$ | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_g$ | $[\alpha]_{gr}$ | $[\alpha]_{db}$ | $[\alpha]_v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 Mol-% Menthol in Naphtalin | — 36·57 | — 44·70 | — 46·81 | — 53·47 | — 88·25 | — |
| 50 „ „ „ „ | — 38·10 | — 47·52 | — 50·02 | — 56·23 | — 93·15 | — |
| 75 „ „ „ „ | — 38·74 | — 48·61 | — 50·59 | — 57·76 | — 95·16 | — |
| 100 „ „ rein bei 99·0° | — 39·977 | — 49·941 | — 52·082 | — 59·072 | — 96·886 | 98·080 |

Der Vergleich des optischen Drehungsvermögens des reinen aktiven mit dem des gelösten Körpers nach dieser Tabelle, gestattet nicht, die empirischen und theoretischen Regeln, die hierfür aufgestellt sind, zu verifizieren. Nach van 't Hoff[1]) soll man für verdünnte Lösungen Drehungswinkel erhalten, die sich denen des reinen Körpers nähern. Dies ist bei keiner unserer Lösungen der Fall. Nach Landolt soll dies mit Zunahme der Konzentration an optisch aktiver Verbindung eintreten. Unsere Zahlen lassen die Bestätigung dieser Regel nur in begrenztem Masse erkennen. Die Tartratgemische zeigen zuweilen bedeutende Abweichungen hiervon, während die Mentholsysteme ihr besser folgen. Tartrat im Phenol geht bei 50 Mol.-% durch ein Minimum, und die Werte von $[\alpha]$ bei 25 und 75 Mol.-% Tartrat sind voneinander weniger verschieden, als von denen des reinen Tartrats. Die Differenzen der absoluten Werte von $[\alpha]$ der Tartratgemische und ihre auf $[\alpha]$ des reinen Tartrats bezogenen Grössen zeigen jede denkbare Unregelmässigkeit, sowohl für die Konzentrationen, als für die Wellenlängen, ein Beweis für die Komplexität der Tartratsysteme.

Bei den Gemischen mit Menthol ist eine grössere Regelmässigkeit in jeder Hinsicht unverkennbar, trotz des geringen Minimums in den Gemengen mit Methylurethan. Sie scheinen einfacher gestaltet zu sein als die Gemische des Tartrats. Wir können aus der Tabelle wieder nur den frappierend verschiedenen Einfluss ersehen, den die verschiedenen Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen des einen Körpers ausüben.

Da die Variationen im Drehungsvermögen des reinen Körpers im Vergleich zu dem gelösten nicht der Existenz von Molverbindungen zwischen dem aktiven und dem inaktiven Körper in unsern Systemen zuzuschreiben sind, so sehen wir nur drei mögliche Hypothesen für ihre Erklärung.

I. Wir könnten annehmen, dass Menthol und Tartrat in verschiedenen tautomeren Formen von variablem Drehungsvermögen aufzutreten vermögen, deren Menge mit der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Konzentration sich ändern und daher fast immer von der Menge des reinen flüssigen Körpers differieren wird.

II. Eine andere Erklärung könnte in Deformationen des optisch aktiven Mols gesucht werden, die durch die grossen Änderungen des Binnendruckes notwendigerweise auftreten, welchen das aktive Mol beim Eintritt in die verschiedenen chemischen indifferenten Lösungsmittel unterworfen ist.

III. Die dritte Hypothese bestände darin, anzunehmen, dass unsere

[1]) Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894.

aktiven Körper beim Eintritt in ein Lösungsmittel dissociiert oder polymerisiert sind. Die Gefrierpunktskurven haben uns bereits in einigen Fällen diese Möglichkeiten gezeigt. Es ist aber auch eine Anzahl von Fällen bekannt, dass der reine aktive Körper sich so verhält, als ob er dissociiert wäre, wie Homfray und Guye[1]) bei Gelegenheit einschlägiger Bestimmungen von Oberflächenspannungen fanden.

Wenn wir bei Beginn dieser Arbeit hätten voraussehen können, dass wir uns auf diese Erklärungsweisen würden schliesslich beschränken müssen, so hätten wir den Arbeitsplan anders gefasst. Aber wir erwarteten gerade, dass mehrere unserer Gemische den Beweis für die sichere Existenz von Molarverbindungen in der flüssigen oder festen Phase geben würden, welche so von selbst eine Interpretation für den Einfluss geliefert hätten, den die im gewöhnlichen Sinne des Wortes chemisch indifferent genannten Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen des aktiven Körpers ausüben. Wir konnten nun in keinem Falle solche beständige Verbindungen nachweisen, so dass man nach den Erklärungen greifen muss, die wir eben anführten. Unsere Messungen lassen nun nicht zu, die Änderungen im Drehungsvermögen direkt mit einer dieser Hypothesen zu erklären. Sie geben nur eine Direktive, in welcher Weise neue Versuche anzustellen sind, um die eine oder andere dieser Erklärungen zu beweisen.

In der Tat, wenn man den unsern analoge Messungen anstellt, mit aktiven verschiedenen chemischen Gruppen angehörigen Körpern, wo aller Voraussicht und Wahrscheinlichkeit nach jede Hypothese über Tautomerie, Dissociation oder Polymerisation ausgeschlossen erscheint, wie z. B. bei den gesättigten einfachen optisch aktiven Kohlenwasserstoffen, und man dann ähnliche Resultate findet, wie in dieser Arbeit, so wird man schliessen können, dass die Änderungen im Drehungsvermögen mit den Variationen des Binnendruckes auf das optisch aktive Mol im Zusammenhang stehen. Wenn man jedoch fände, dass die Änderungen des Binnendruckes der untersuchten Gemenge ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen sind, so müsste man daraus folgern, dass die Variationen des Drehungsvermögens, die wir beobachtet haben, der Tautomerie, Dissociation und Polymerisation zuzuschreiben sind, wenn sich nicht mehrere dieser Ursachen superponieren. Jedenfalls kann man dann nicht den Einfluss der einen oder andern der drei letzten Ursachen richtig erkennen, solange die Molgewichtsbestimmungen für konzentrierte Lösungen nicht besser studiert sind, um mit Sicherheit angewendet werden zu können.

[1]) Journ. Chim. Phys. 1, 505 (1904).

| | $a \cdot 10^{-6}$ | Zwischen den Temperaturen | $[\alpha]_D$ bei Mol-% aktiver Substanz | | | | $[\alpha]_g$ bei Mol-% aktiver Substanz | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 25 | 50 | 75 | 100 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Äthylenbromid | 11·65 | 67·3° bis 82·2° | + 0·24 | + 2·52 | + 4·03 | — | — 10·03 | — 5·39 | — 1·42 | — |
| Phenol | 13·37 | „ „ „ | + 4·01 | + 2·70 | + 3·78 | — | — 3·81 | — 5·29 | — 2·15 | — |
| Nitrobenzol | 17·07 | „ „ „ | — 7·61 | — 1·98 | + 2·59 | — | — 19·72 | — 16·98 | — 6·87 | — |
| *m*-Nitrotoluol | 20·23 | „ „ „ | — 6·78 | — 1·16 | + 3·55 | — | — 17·43 | — 12·28 | — 6·02 | — |
| Naphtalin | 20·68 | 82·2 „ 99·0 | + 3·36 | + 5·22 | + 6·32 | — | — 6·45 | — 0·54 | + 1·88 | + 0·22 |
| Diäthyldiacetyltartrat | 44·30 | 67·3 „ 82·2 | — | — | — | + 5·73 | — | — | — | — |
| „ | 40·66 | 82·2 „ 99·0 | — | — | — | + 6·54 | — | — | — | + 2·60 |
| Methylurethan | 9·60 | 74·6 „ 82·2 | — 49·63 | — 48·93 | — 49·63 | — | — 95·16 | — 96·06 | — 97·53 | — |
| Nitrobenzol | 17·24 | „ „ „ | — 46·88 | — 48·29 | — 49·19 | — | — 73·94 | — 75·79 | — 91·27 | — |
| Naphtalin | 20·68 | 82·2 „ 99·0 | — 44·70 | — 47·52 | — 48·61 | — | — 88·25 | — 93·15 | — 95·16[1] | — |
| Anethol | 21·93 | 74·6 „ 82·2 | — 47·45 | — 48·93 | — 49·12 | — | — 93·24 | — 95·74 | — 97·02 | — |
| Menthol | 27·05 | „ „ „ | — | — | — | 50·16 | — | — | — | 98·58 |
| „ | 26·42 | 82·2 „ 99·0 | — | — | — | 49·94 | — | — | — | 96·89[1] |

[1]) Hier ist statt $[\alpha]_g$, das nicht bestimmt wurde, $[\alpha]_{db}$ gesetzt.

Um uns einen vorläufigen Begriff über den Grad der Wahrscheinlichkeit der Deformation des optisch aktiven Mols durch den wechselnden Binnendruck zu machen, haben wir die Werte für den Binnendruck $a$ der van der Waalsschen Gleichung für die flüssige Phase unserer Komponenten nach Guye und Friderich[1]) berechnet. Wir haben sie nach Komponenten mit wachsendem $a$ geordnet, neben die Werte von $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_v$ gestellt, welche wir der vorhergehenden Tabelle entnehmen.

Man würde eine Regelmässigkeit zwischen $a$ und $[\alpha]$ erwarten, die jedoch, wie man sieht, nicht vorhanden ist. Da z. B. bei Nitrobenzoltartrat $a$ kleiner ist als bei $m$-Nitrotoluoltartrat, und die entsprechenden Werte von $[\alpha]$ sich umgekehrt verhalten, könnte man einen ähnlichen Parallelismus für die andern Komponenten vermuten. Wenn wirklich ein solcher vorhanden ist, so muss er durch Tautomerie, Dissociation oder Polymerisation verdeckt sein, wenn der Parallelismus zwischen $a$ und $[\alpha]$ nicht nur zwischen Gemischen aus einem aktiven Körper mit Homologen der andern Komponente auftritt, wie im Falle Nitrobenzol und $m$-Nitrotoluol. Da wir nicht immer die Homologen der inaktiven Komponenten anwendeten, bleibt die Frage des Einflusses des Binnendruckes auf die Form des aktiven Mols offen und ist durch entsprechende Versuche noch zu klären.

**Zusammenfassung der Resultate.**

1. Mit der Aufnahme von Gefrierpunktskurven der betrachteten neun binären Systeme konnten in der festen Phase keine beständigen Molverbindungen zwischen den optisch aktiven Körpern und ihren inaktiven Lösungsmitteln nachgewiesen werden.

2. Durch Aufstellung von Dilatations- und Viskositätskurven bei mehrern Temperaturen fand man, dass diese Systeme auch in der flüssigen Phase keine solchen Molverbindungen enthalten.

3. Mit Dispersionsmessungen an den reinen optisch aktiven Körpern und ihren Gemischen, wobei auch durch Strahlenfilter gereinigtes Quecksilberlicht angewendet wurde, konstatierte man grosse Änderungen im Drehungsvermögen mit der Konzentration und mit dem Lösungsmittel.

4. Infolge der Abwesenheit stabiler Molverbindungen zwischen den optisch aktiven und den inaktiven Konstituenten (sehr unbeständige, stark dissociierte Molverbindungen konnten durch die Messungen in einigen Fällen nur vermutet werden) sind diese Variationen im Drehungsvermögen drei andern Ursachen zuzuschreiben, und zwar:

[1]) Arch. sc. phys. et nat. [4] **13**, 565 (1902).

a. Tautomerie der optisch aktiven Verbindung.

b. Änderung des Binnendruckes mit Konzentration und Lösungsmittel.

c. Dissociation oder Polymerisation des optisch aktiven Mols.

5. Die Entscheidung, welche dieser drei Ursachen diese Drehungsänderungen veranlasst, ist durch neue Versuche zu entscheiden, für welche am Schluss der Arbeit Direktiven gegeben wurden.

6. Wir reservieren uns, nach Vervollständigung der Resultate durch weitere Messungen auf einzelne Entwicklungen und Berechnungen zurückzukommen, wie z. B. auf jene, die sich auf den rationellen Dispersionskoeffizienten (Winther), Variationen des Volumens und der Viskosität, des Binnendruckes usw., unserer Flüssigkeiten beziehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch hier meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Ph. A. Guye, der mich auf das interessante Thema hinwies, für das mir stets erzeigte Interesse und Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Genf, Dezember 1909, Laboratorium
für theoretische und technische Chemie.

**Erläuterungen zu den graphischen Darstellungen der Messresultate.**

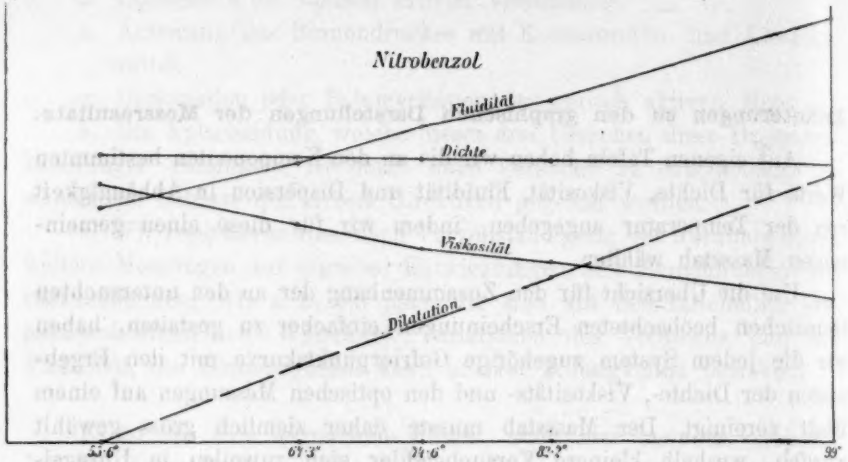
Auf eigenen Tafeln haben wir die an den Komponenten bestimmten Werte für Dichte, Viskosität, Fluidität und Dispersion in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben, indem wir für diese einen gemeinsamen Massstab wählten.

Um die Übersicht für den Zusammenhang der an den untersuchten Gemischen beobachteten Erscheinungen einfacher zu gestalten, haben wir die jedem System zugehörige Gefrierpunktskurve mit den Ergebnissen der Dichte-, Viskositäts- und den optischen Messungen auf einem Blatt vereinigt. Der Massstab musste daher ziemlich gross gewählt werden, weshalb kleinere Versuchsfehler sich zuweilen in Unregelmässigkeiten der Kurven geltend machen.

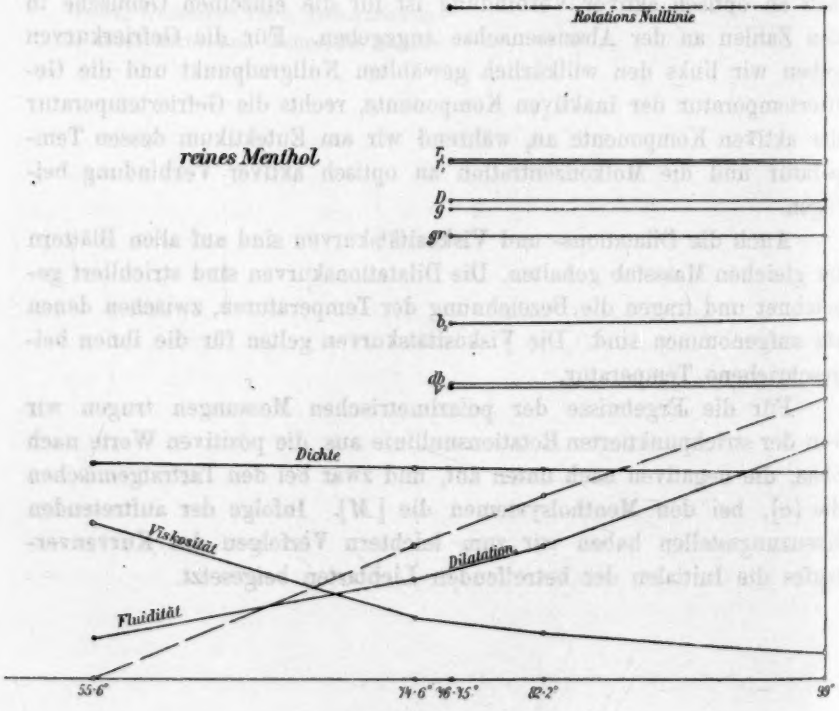
Auf allen Blättern ist für den molaren Prozentgehalt an optisch aktiver Komponente der gleiche Massstab genommen worden. Der Gehalt an optisch aktiver Verbindung ist für die einzelnen Gemische in den Zahlen an der Abszissenachse angegeben. Für die Gefrierkurven geben wir links den willkürlich gewählten Nullgradpunkt und die Gefriertemperatur der inaktiven Komponente, rechts die Gefriertemperatur der aktiven Komponente an, während wir am Eutektikum dessen Temperatur und die Molkonzentration an optisch aktiver Verbindung beifügen.

Auch die Dilatations- und Viskositätskurven sind auf allen Blättern im gleichen Massstab gehalten. Die Dilatationskurven sind strichliert gezeichnet und tragen die Bezeichnung der Temperaturen, zwischen denen sie aufgenommen sind. Die Viskositätskurven gelten für die ihnen beigeschriebene Temperatur.

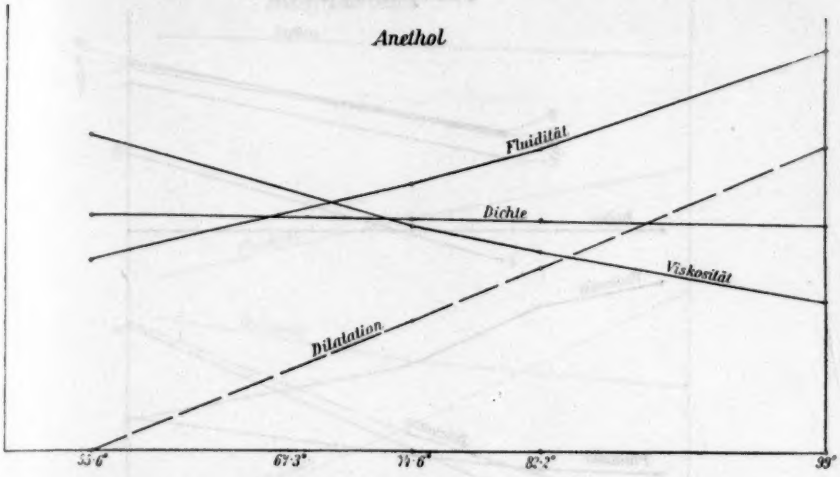
Für die Ergebnisse der polarimetrischen Messungen trugen wir von der strichpunktierten Rotationsnullinie aus, die positiven Werte nach oben, die negativen nach unten auf, und zwar bei den Tartratgemischen die $[\alpha]$, bei den Mentholsystemen die $[M]$. Infolge der auftretenden Kreuzungsstellen haben wir zum leichtern Verfolgen des Kurvenverlaufes die Initialen der betreffenden Lichtarten beigesetzt.



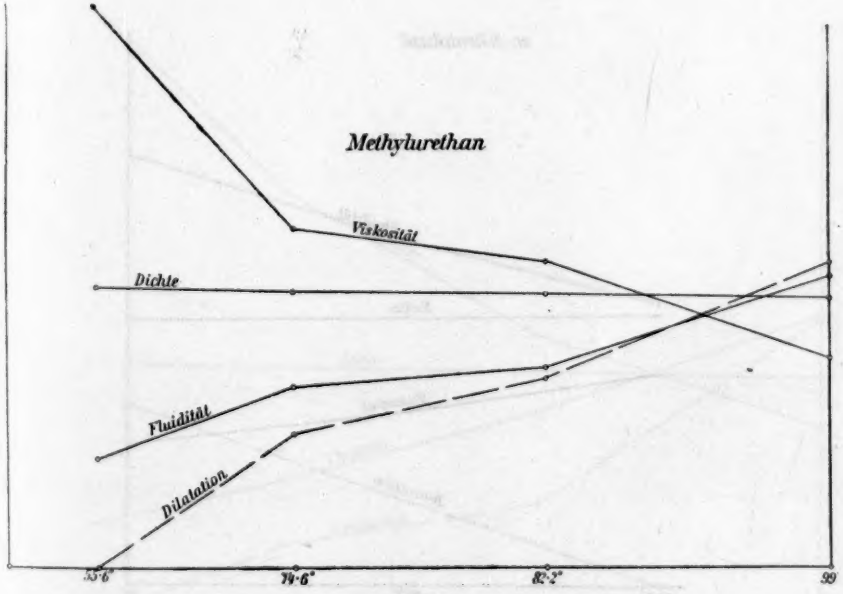

Kurvenblatt 1.



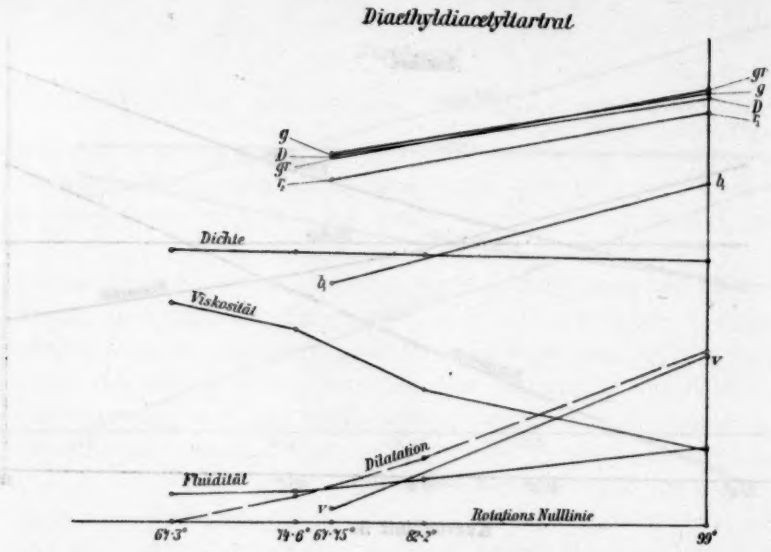

Kurvenblatt 2.



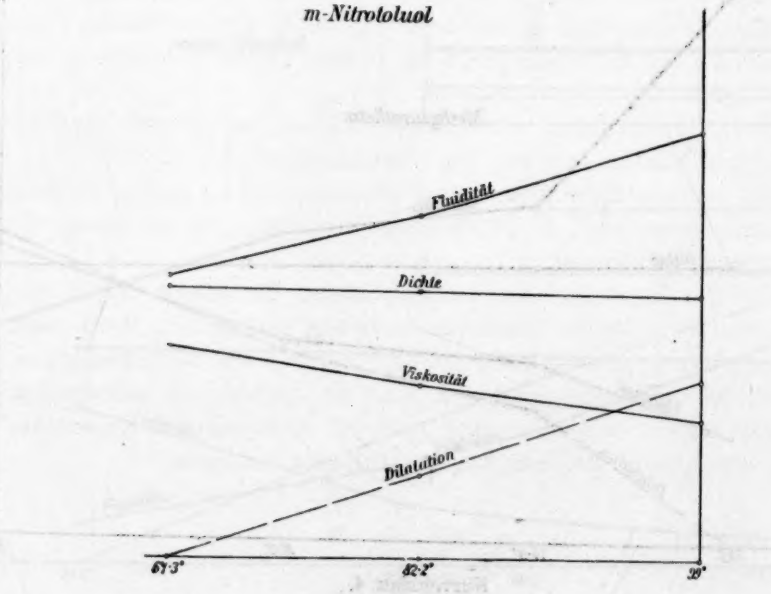

Kurvenblatt 3.



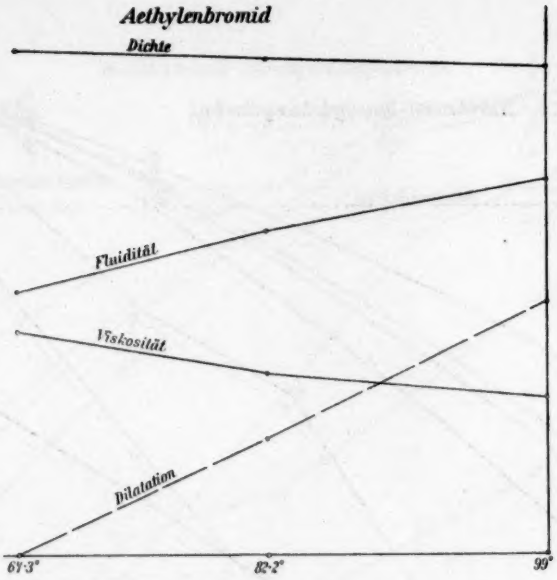

Kurvenblatt 4.



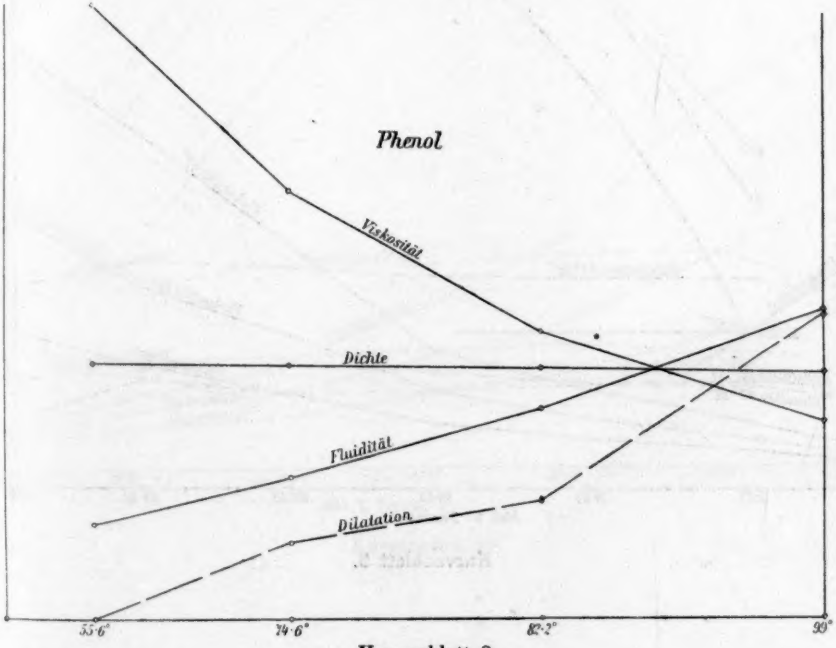

Kurvenblatt 5.



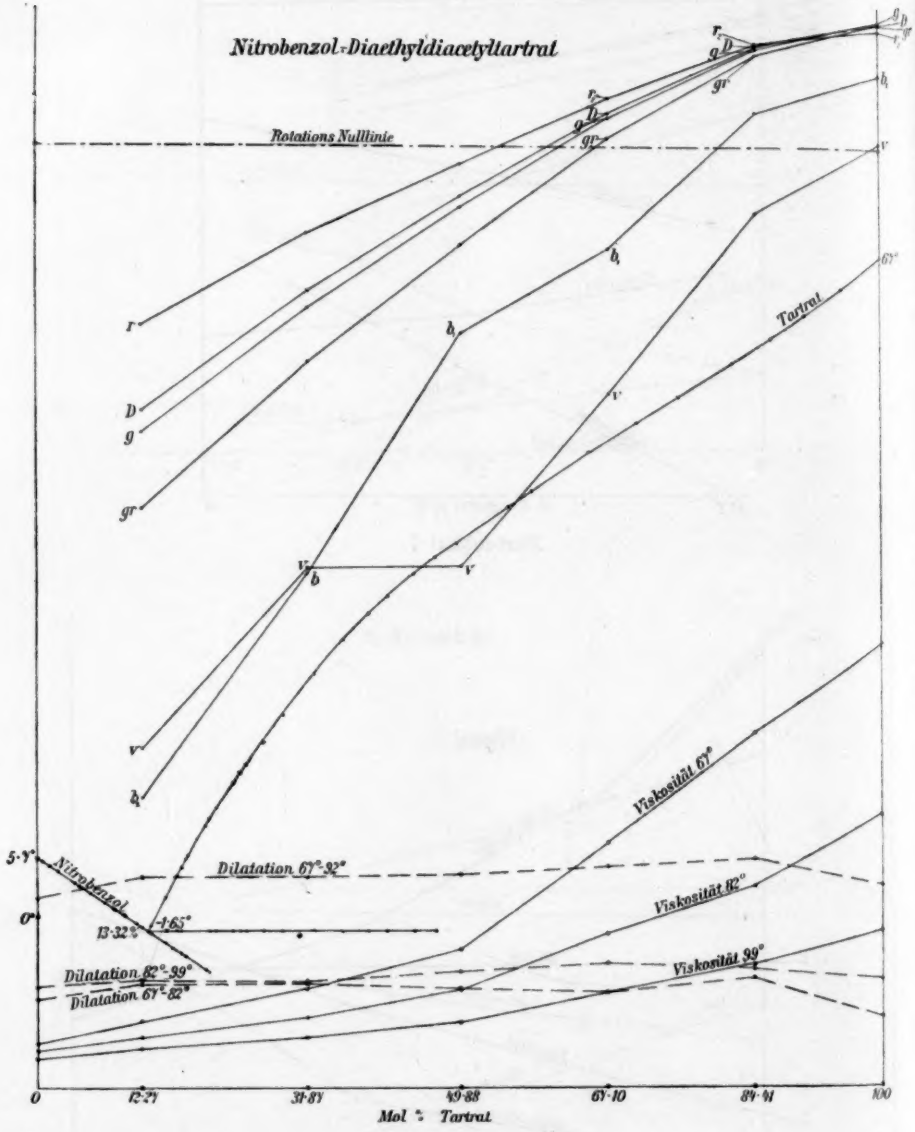

Kurvenblatt 6.



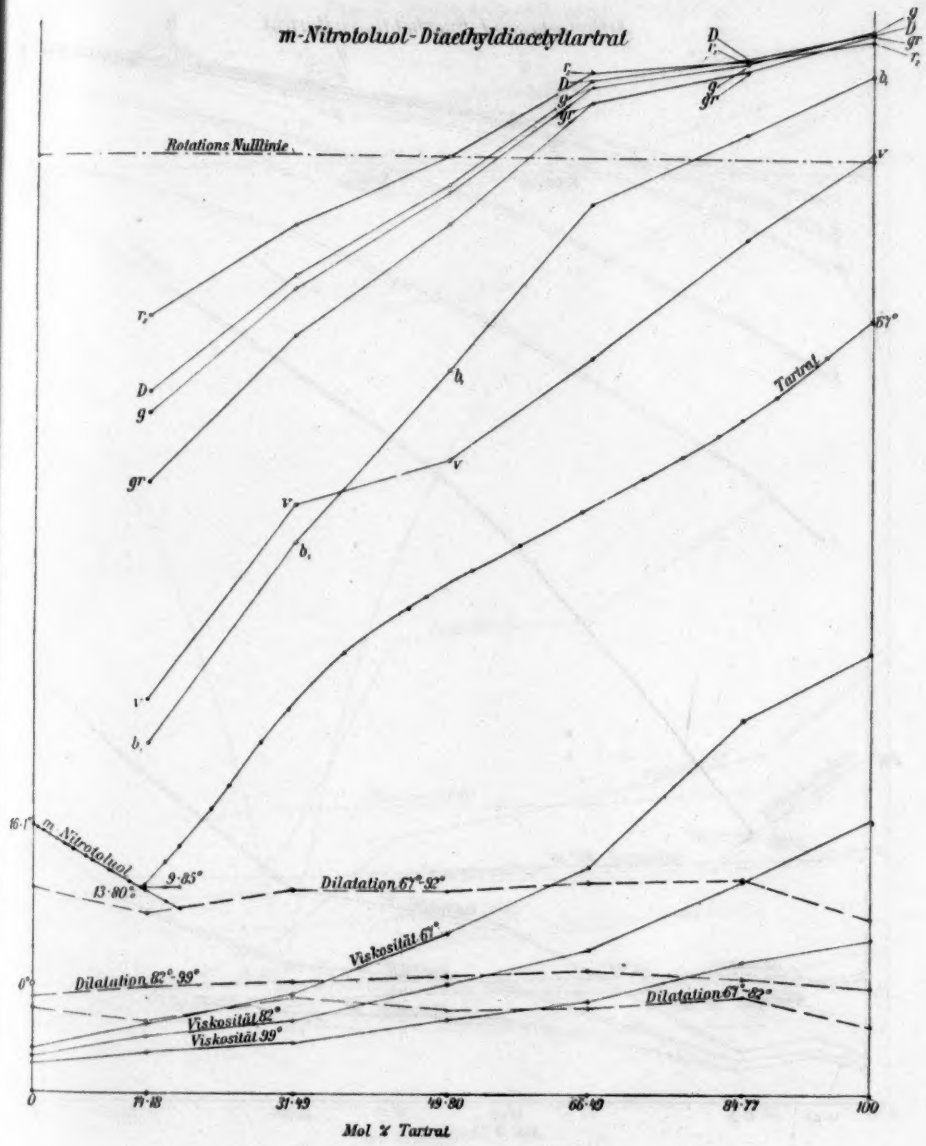

Kurvenblatt 7.



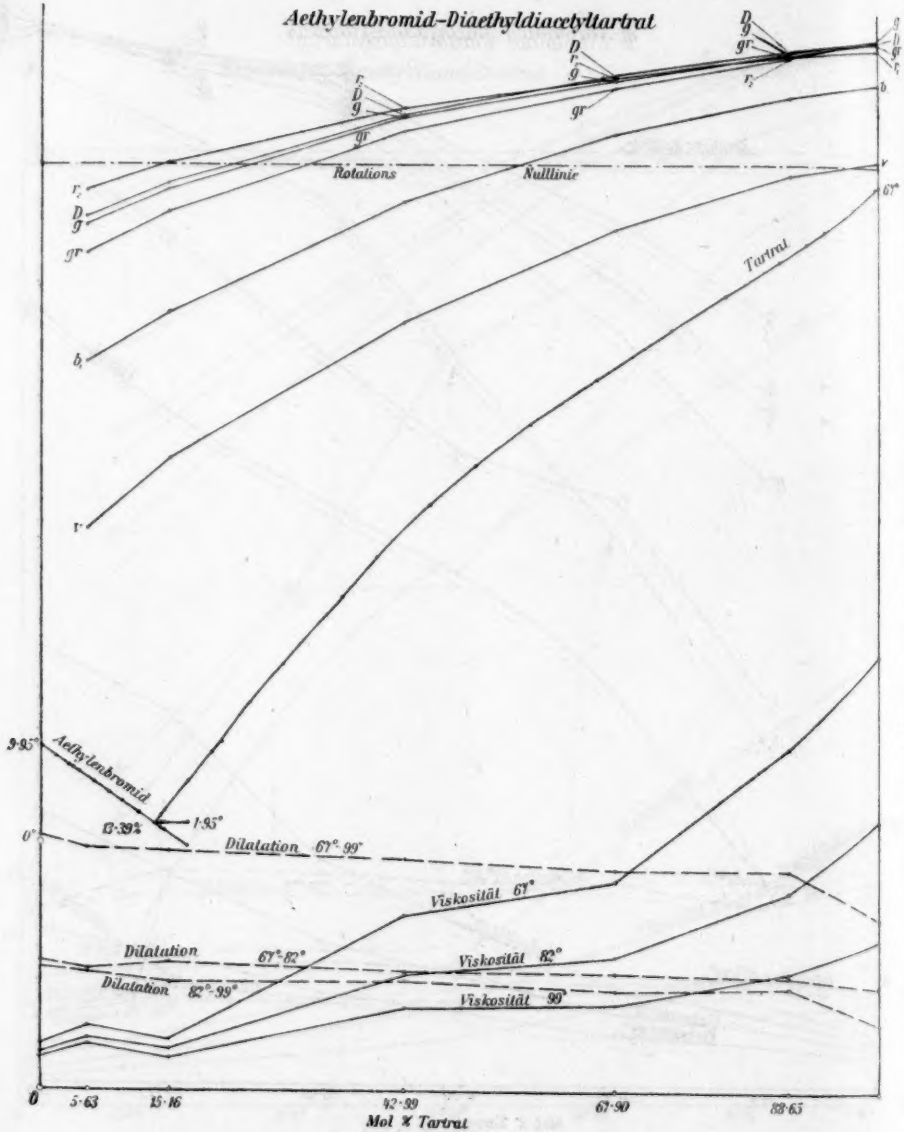

Kurvenblatt 8.



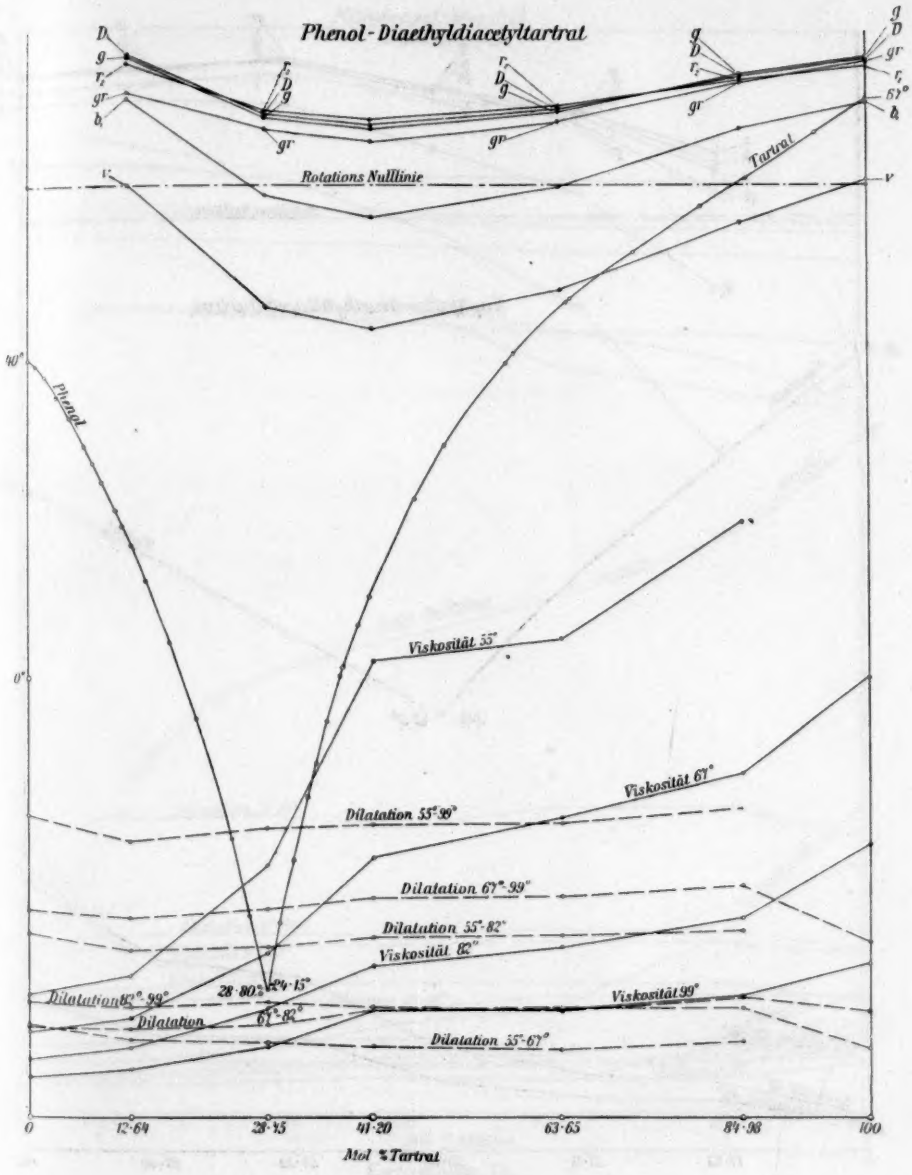

Kurvenblatt 9.



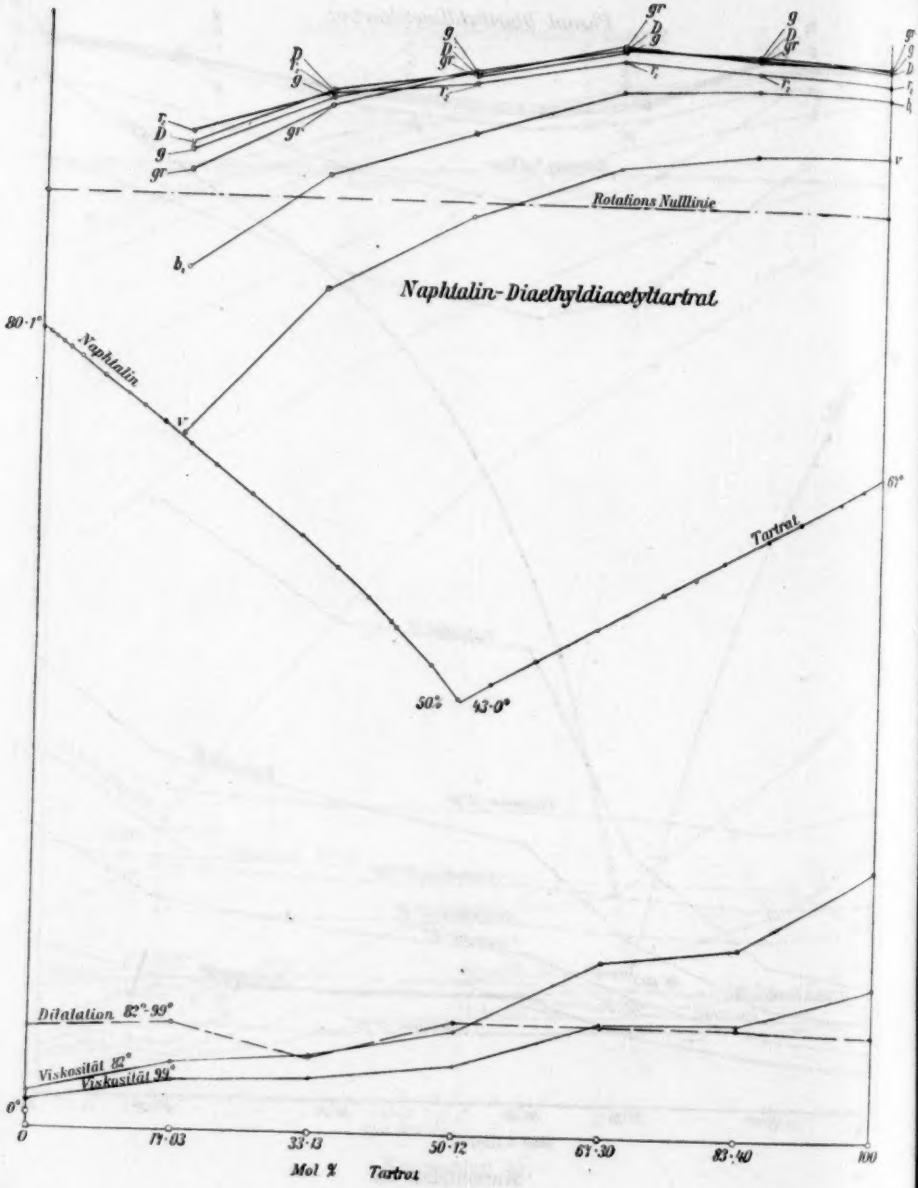

Kurvenblatt 10.



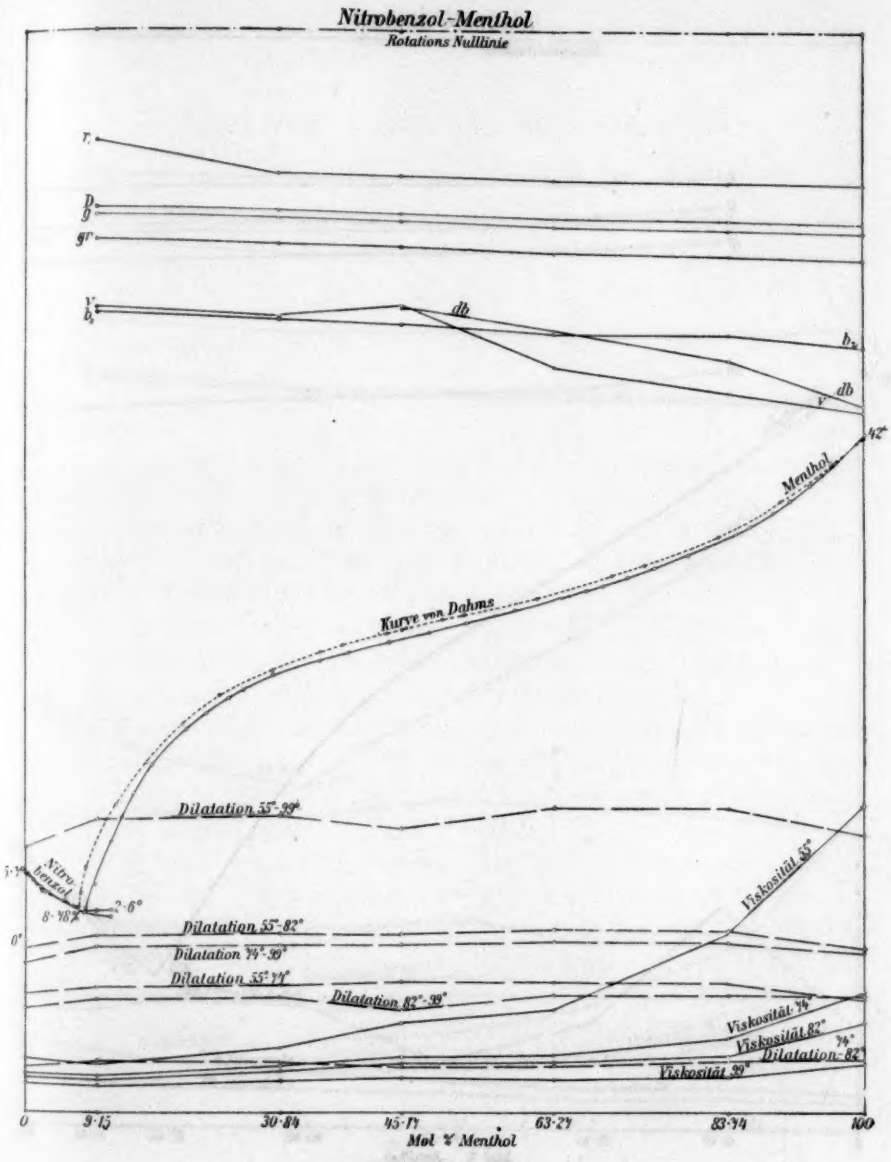

Kurvenblatt 11.



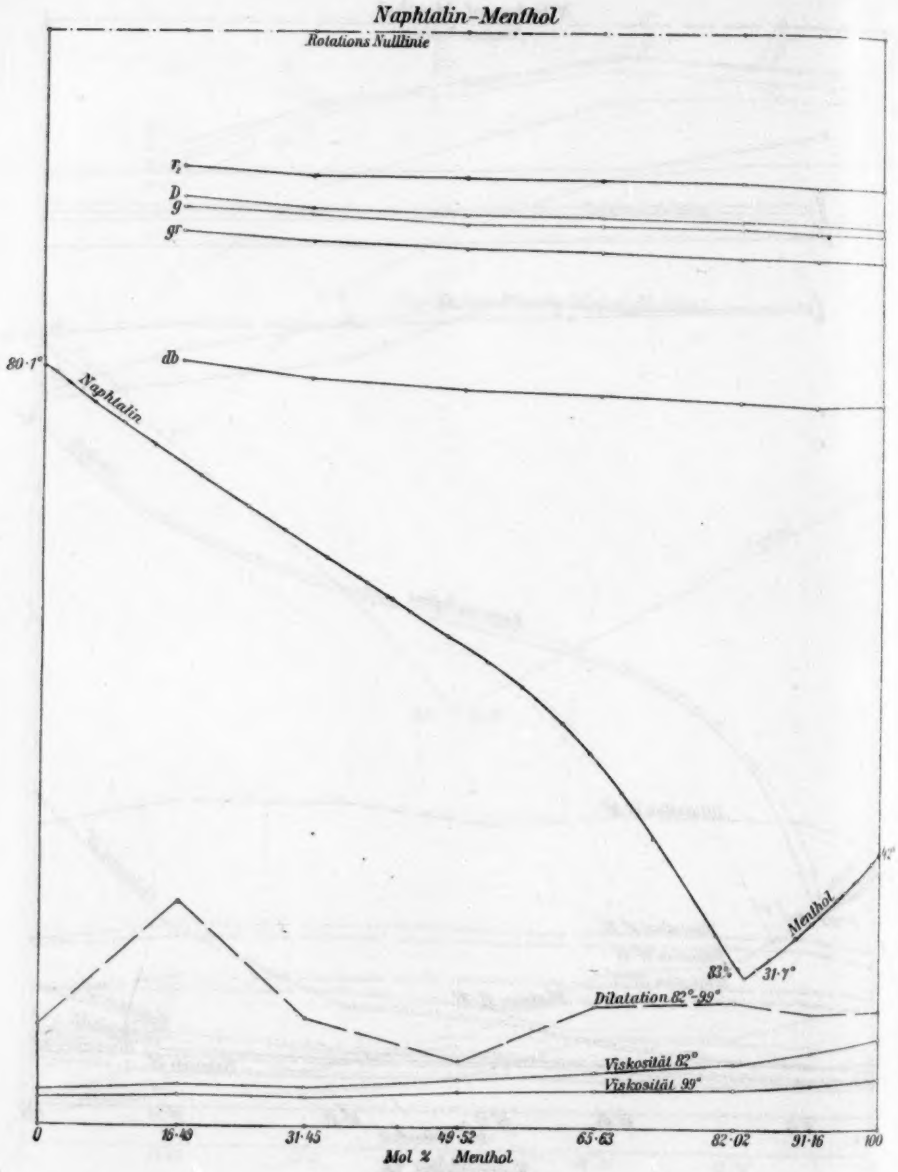

Kurvenblatt 12.



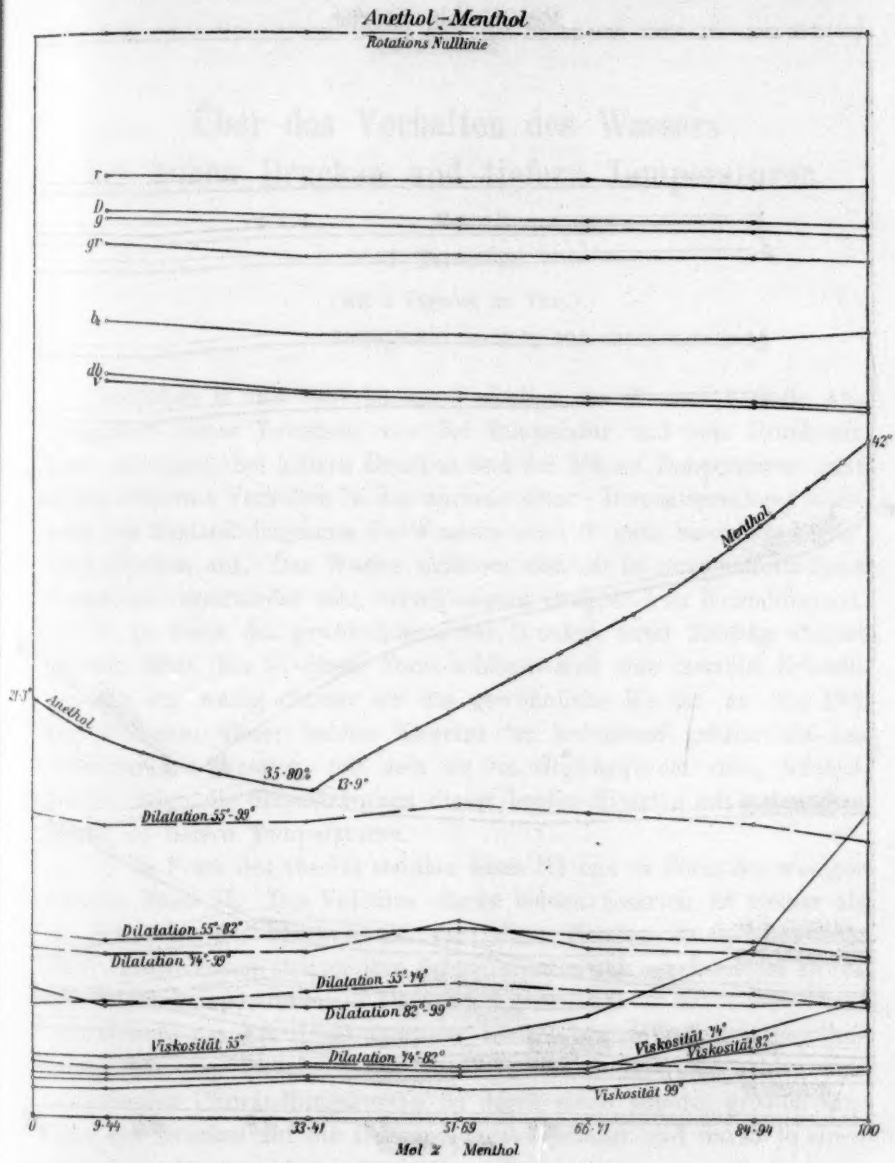

Kurvenblatt 13.



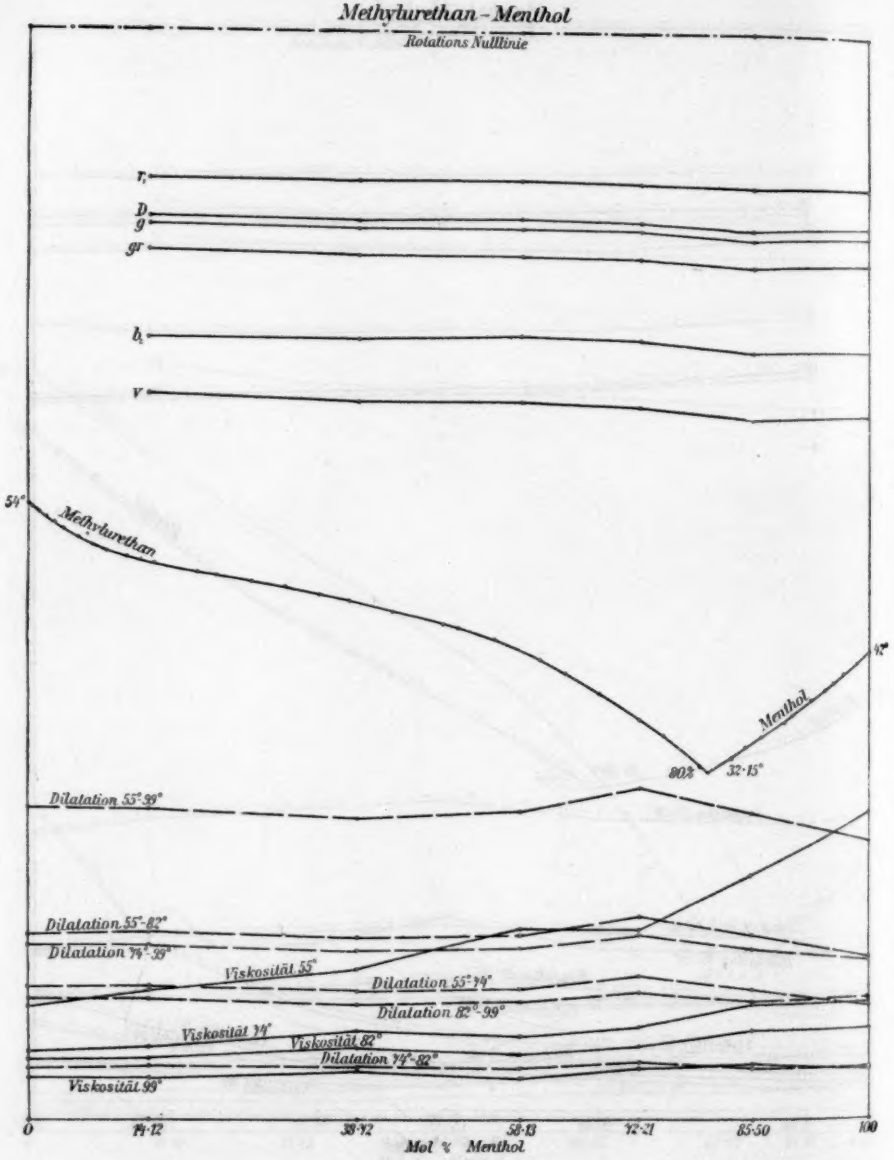

Kurvenblatt 14.




Kurvenblatt 15.




Kurvenblatt 16.




**Kurvenblatt 17.**

# Über das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tiefern Temperaturen.

Von

**G. Tammann.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 10.)

Zwischen 0 und 100° ist das Verhalten des Wassers betreffs Abhängigkeit seines Volumens von der Temperatur und vom Druck ein ganz abnormes; bei höhern Drucken und bei höhern Temperaturen geht dieses abnorme Verhalten in das normale über. Dementsprechend weist auch das Zustandsdiagramm des Wassers unter 0° ganz besondere Eigentümlichkeiten auf. Das Wasser existiert nämlich in zwei betreffs ihres Volumens voneinander sehr verschiedenen Gruppen von Kristallformen.

1. In Form des gewöhnlichen, bei Drucken unter 2200 kg absolut stabilen Eises (Eis I); dieser Form schliesst sich eine instabile Kristallart, die ein wenig dichter als das gewöhnliche Eis ist, an (Eis IV). Das Volumen dieser beiden Eisarten ist bedeutend grösser als das Volumen des Wassers, mit dem sie im Gleichgewicht sind; infolgedessen fallen die Schmelzkurven dieser beiden Eisarten mit steigendem Druck zu tiefern Temperaturen.

2. In Form des absolut stabilen Eises III und in Form des weniger stabilen Eises II. Das Volumen dieser beiden Eisarten ist kleiner als die Volumina des Wassers, mit dem diese Formen im Gleichgewicht sind; infolgedessen steigen ihre Schmelzkurven mit wachsendem Druck zu höhern Temperaturen.

Sowohl das Eis II als auch das Eis III können mit dem gewöhnlichen Eise ins Gleichgewicht kommen; der Verlauf der beiden entsprechenden Umwandlungskurven ist durch einen abnorm grossen Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperatur und durch je einen Umkehrpunkt charakterisiert.

Die Umwandlungskurve des Eises III in das Eis I schneidet die Schmelzkurve des Eises I bei −22° und 2200 kg, während die Umwandlungskurve des Eises II in das Eis I die Schmelzkurve des Eises I bei −22·4° und 2230 kg schneidet. In diese beiden Tripelpunkte

müssen die Schmelzkurven der Eisarten: Eis III und Eis II eintreffen. Bei demselben Druck liegt also die Gleichgewichtstemperatur des Eises III mit Wasser immer höher als die Gleichgewichtstemperatur des Eises II mit Wasser. Infolgedessen muss das Eis III stabiler als das Eis II sein. Da der Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen der Eisarten III und II in das gewöhnliche Eis ausserordentlich gross ist, so sind die Schmelzwärmen der vier Eisarten bei $-22^0$ und 2200 kg nur ausserordentlich wenig verschieden.

Die beiden Eisarten, welche dichter als Wasser sind, können auch beim Druck von 1 kg, dem gewöhnlichen Druck, realisiert werden, doch nur unterhalb $-130^0$. Dieser Versuch wurde für das Eis III ausgeführt; betreffs des Eises II wird das Resultat dasselbe sein. Es ergab sich[1]), dass das Eis III, wie zu erwarten war, in flüssiger Luft untersinkt, während das Eis I auf flüssiger Luft schwimmt, und dass bei der Umwandlung des Eises III in das Eis I infolge der grossen Volumenvermehrung ein Zerrieseln des Eises III eintritt.

Diese Haupttatsachen sind bisher betreffs des Verhaltens des Wassers bei tiefen Temperaturen und bei höhern Drucken festgestellt.

Es fehlte noch eine genauere Kenntnis der Zustandsfelder, innerhalb deren sich die verschiedenen Eisarten in nicht stabilen Zuständen realisieren lassen; diese Lücke wird im folgenden ausgefüllt. Ferner war vorauszusehen, dass entsprechend seiner abnormen molekularen Zusammensetzung das Wasser sich bei seiner spontanen Kristallisation in Abhängigkeit vom Druck ganz eigentümlich verhalten würde, und in der Tat ergab sich, dass das Wasser in dieser Beziehung sich ähnlich wie ein Zweistoffsystem verhält, dass also auch in dieser Beziehung die Abhängigkeit der Konzentration der das Wasser bildenden Molekülarten vom Druck sich geltend macht. Schliesslich wurde die Existenz einer instabilen Eisart IV, die dem gewöhnlichen Eise ganz nahe steht, erwiesen. Ob diese Form mit der von Nordenskiold[2]) als Eisblumen beobachteten tetragonalen Form identisch ist, bleibt dahingestellt, da die Instabilität dieser Form ihre nähere Untersuchung sehr erschwert.

### I. Die Kurven der Realisierbarkeit der Eisarten III, II und I.

Da in den Zustandspunkten der Gleichgewichtskurven, welche nach tiefen Temperaturen verlaufen, sowohl das spontane Kristallisationsvermögen als auch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Phase, welche beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve instabil wird, bei tiefen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 285 (1909).
[2]) Pogg. Ann. **114**, 615 (1861).

Temperaturen verschwindend kleine Werte besitzen, so ist es möglich, bei Temperaturen tief unter denen der Schmelzkurve die bei hohen Drucken stabilen Kristallarten auch bei kleinen Drucken zu realisieren und die bei kleinen Drucken stabilen Kristallarten auch bei sehr hohen Drucken eine Zeitlang zu erhalten. Es muss also, so wie es unter den Schmelzkurven Gebiete gibt, in denen ausser der stabilen Kristallart sich noch die unterkühlte Flüssigkeit realisieren lässt, auch auf beiden Seiten der Umwandlungskurven Gebiete geben, in denen ausser der stabilen Kristallart die instabile sich eine Zeitlang realisieren lässt. Die Grenzen dieser Gebiete werden sich mit den Zeiträumen, innerhalb deren sich die nicht stabilen Formen erhalten sollen, ändern. Auch wird auf die Lage der Grenzen dieser instabilen Felder noch der Umstand von Einfluss sein, ob die instabile Form allein vorhanden ist, oder ob sie in Gegenwart der stabilern Form vorliegt. Man kann sich auf der $p$-$t$-Ebene zu beiden Seiten der Umwandlungskurve Kurven gleichen spontanen Kristallisationsvermögens und gleicher linearen Umwandlungsgeschwindigkeit denken. Die Kurve, welche uns denselben noch merkbaren Wert des spontanen Kristallisationsvermögens bei verschiedenen Drucken und Temperaturen angibt, ist die Grenze der Realisierbarkeit der nicht stabilen Kristallart in Abwesenheit der stabilen. Eine zweite Grenzkurve der Realisierbarkeit der instabilen Kristallart wird es für den Fall der Gegenwart der stabilen Kristallart geben; diese wird durch die Kurve gegeben, auf der die Umwandlungsgeschwindigkeit einen bestimmten merklichen Wert erhält. Zur Bestimmung der Realisierbarkeitskurve des Eises III wurden folgende Versuche angestellt. Eine kleinere Menge Wasser (3·059 g) in einer Hülse aus Pergamentpapier, umgeben von Petroleumäther, wurde in einem kleinen Nickelstahlgefäss[1]) unter den Druck von 3000 bis 3100 kg gebracht, dann in $CO_2$-Schnee gekühlt und schliesslich durch Übergiessen des Gefässes mit flüssiger Luft, bis dieselbe das Gefäss vollständig umgab, auf etwa $-180^0$ gebracht. Während der Abkühlung im $CO_2$-Schnee, unter dem Druck von 3000 kg, bildet sich bekanntlich das Eis III; nachdem nun dieses auf die Temperatur der flüssigen Luft

[1]) Frühere Versuche (Schmelzen und Kristallisieren, S. 326 und 333) hatten ergeben, dass aus dem Eis I bei Drucksteigerung zwischen $-60$ bis $-30^0$ sich das Eis III bildet, während bei $-80^0$ eine Eisart entsteht, welche wie das Eis III dichter als Wasser ist. Diese beiden Eisarten unterscheiden sich voneinander bezüglich des Verlaufes ihrer Gleichgewichtskurven mit dem Eis I; sonstige Unterschiede sind mit Sicherheit bisher nicht nachgewiesen worden. Das aus dem gewöhnlichen Eise beim Komprimieren desselben bei $-80^0$ entstehende Eis wurde Eis II genannt.

gebracht war, wurde der Druck unter den der Umwandlungskurve des Eises III in das Eis I erniedrigt und schliesslich das Eis III der langsamen Erwärmung überlassen. Während der Erwärmung wurden der Druck und die Temperatur des Gefässes durch ein an das Gefäss gepresstes Thermoelement bestimmt. In Fig. 1b sind die beobachteten Drucke in Abhängigkeit von den Angaben des Thermoelementes dargestellt. Der Beginn der Umwandlung von Eis III in Eis I macht sich auf diesen Kurven dadurch deutlich kenntlich, dass bei einer bestimmten Temperatur der Druck erheblich schneller zu steigen beginnt.

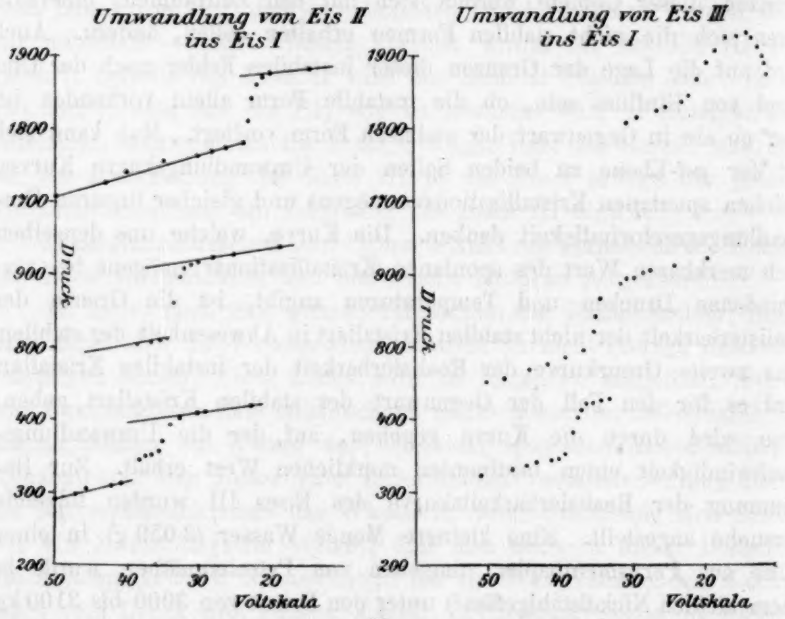



Fig. 1.

Die Temperaturdruckkurven der Fig. 1a beziehen sich auf die Umwandlung von Eis II in Eis I. Nachdem das auf $-80°$ in einer Mischung von Äther und $CO_2$-Schnee abgekühlte Eis I durch Drucksteigerung auf 2700 bis 2800 kg vollständig in das Eis II[1]) umgewandelt war, wurde das Eis II auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und dann der Druck bis auf den Anfangsdruck der Kurven in Fig. 1b erniedrigt. Aus diesen Kurven ist die Temperatur des Beginnes der Umwandlung ins Eis I zu ermitteln.

Eine Eigentümlichkeit bietet die Kurve mit dem Anfangsdruck 290 kg. Bei diesem Versuch verlief die Umwandlung von Eis II in

[1]) Siehe Anmerkung S. 611.

Eis I nicht wie sonst in einem Vorgange, sondern in zwei deutlich voneinander getrennten.

Vor allem ist die Frage zu beantworten, ob die beobachteten Drucksteigerungen, welche die Umwandlung einer dichtern Form in eine weniger dichte beweisen, auf Bildung von Kristallisationskernen oder auf das Anwachsen der Umwandlungsgeschwindigkeit zurückzuführen sind. Frühere Versuche[1]) haben bewiesen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit von Eis I ins Eis III und umgekehrt in den Zustandspunkten der Umwandlungkurve ausserordentlich gross ist und zwischen —22 und —80° nur von der Geschwindigkeit der Volumenänderung des Systems abhängt; aus diesem Grunde ist es sehr unwahrscheinlich, dass die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit erst in den Punkten der durch jene Bestimmungen festgestellten Grenzkurve der Realisierbarkeit der dichtern Eisarten merkliche Werte erhalten sollte. Gegen diese Annahme würde auch der Umstand sprechen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der Druck ansteigt, eine recht erhebliche ist. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass sich beim Eintritt der Umwandlung die ersten Umwandlungszentren bilden, und dass von ihnen aus die Umwandlung mit erheblicher Geschwindigkeit vor sich geht. Wenn das der Fall ist, so wäre das Vorkommen einer Umwandlung in zwei getrennten Vorgängen darauf zurückzuführen, dass sich während der Umwandlung infolge der grossen Volumenänderung bei der Umwandlung ein Stück des Zylinders aus Eis I von dem Zylinder aus Eis II abtrennt, so dass die Berührung zwischen beiden Eisarten aufgehoben wird, wodurch die Umwandlung zum Stillstand kommen kann, bis sich im restierenden Eis II wieder ein Umwandlungszentrum gebildet hat.

Tabelle 1.

| Druck zu Beginn der Umwandlung | $\Delta p$ | Temperatur des Beginnes der Umwandlung Voltskala | Celsiusgrade |
|---|---|---|---|
| Umwandlung des dichtern Eises III, welches aus komprimiertem Wasser entstanden ist, in das Eis I. | | | |
| 1837 | 81 | 22·5 | — 48·5 |
| 792 | 90 | 36·0 | —106 |
| 350 | 70 | 39·0 | —124 |
| Umwandlung des dichtern Eises II, welches aus dem gewöhnlichen Eise durch Kompression desselben bei —80° entstanden ist, in das Eis I. | | | |
| 1782 | 89 | 23·0 | — 50.0 |
| 810 | 100 | 34·0 | — 99 |
| 317 | 80 | 39·0 | —124 |

[1]) Schmelzen und Kristallisieren, S. 326 und 333.

In der Tabelle 1 sind die Drucke und Temperaturen des Beginnes der Umwandlung nebst den Druckerhöhungen $\Delta p$, welche durch die Umwandlung hervorgerufen werden, zusammengestellt. Diese Druckerhöhungen sind aus den Kurven der Fig. 1a und 1b graphisch interpoliert und geben die Drucksteigerungen an, welche eintreten würden, wenn bei der Temperatur des Beginnes der Umwandlung diese vollständig verlaufen würde.

In Fig. 2 sind im Zustandsdiagramm des Wassers die Zustandspunkte, bei denen die Umwandlung der dichtern Eisarten in das Eis I beginnt, eingetragen, und zwar beziehen sich die durch Kreise bezeichneten Punkte auf die Umwandlung des Eises III in das Eis I und die mit Kreuzen bezeichneten Punkte auf die Umwandlung von Eis II ins Eis I. Man ersieht, dass die Realisierungskurven der beiden Eisarten II und III zusammenfallen.

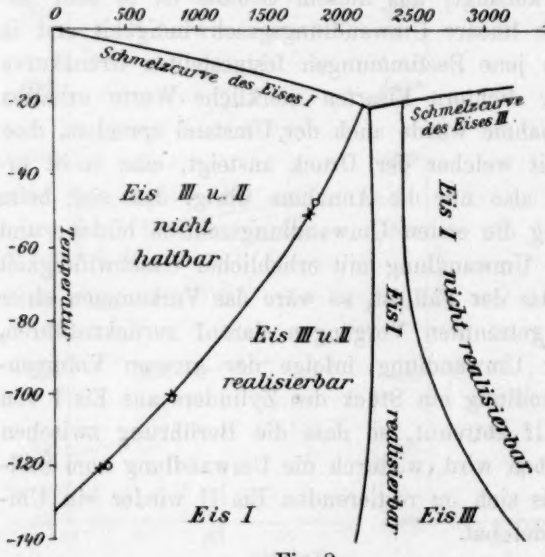



Fig. 2.

Man könnte zur Erklärung dieses Resultates vermuten, dass bei diesen Versuchen bei der Drucksteigerung aus dem Eise I von der Temperatur $-80^0$ sich gar nicht das Eis II, sondern, wie bei der Kristallisation des stark komprimierten Wassers, das Eis III gebildet hat, dagegen ist aber die Tatsache anzuführen, dass nach frühern Versuchen[1]) bei der Kompression des auf $-80^0$ abgekühlten Eises I bei mindestens fünfmaliger Wiederholung der Versuche sich immer wieder das Eis II bildete, was durch Feststellung der Gleichgewichtskurve dieser Eisart mit dem Eise I sicher festgestellt werden konnte, und da die beiden Gleichgewichtskurven der Eisarten I und III und der Eisarten I und II sich in ganz charakteristischer Weise voneinander unterscheiden, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass bei der Wiederholung

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 326 und 333.

der Versuche mit kleinern Mengen des Eises I sich nicht wieder die nichtstabile Eisform II gebildet haben sollte.

Die Tatsache, dass die Realisierungskurven der Eisarten II und III praktisch zusammenfallen, ist also wohl als feststehend zu betrachten. Ihre Deutung wäre darin zu suchen, dass der Vorgang der Bildung von Eis I in den beiden Eisarten Eis II und III auf denselben primären Prozess zurückzuführen ist. Es ist wahrscheinlich, dass die Eisarten II und III aus einfachen Molekülen aufgebaut sind, während das Eis I aus Polymolekülen (Doppelmolekülen) besteht. Die einfachen, mit den Gasmolekülen identischen Moleküle besetzen im Eise III das absolut stabile Raumgitter, während sie im Eise II zu einem weniger stabilen Raumgitter angeordnet sind. Der primäre Vorgang bei der Umwandlung von Eis III oder Eis II besteht dann in der Bildung von Doppelmolekülen, die sich in das Raumgitter des Eises I ordnen, und es wäre möglich, dass dieser Vorgang von der Anordnung der Moleküle in den Eisarten II und III wenig beeinflusst wird. Dann müssten aber auch die Kurven der Realisierbarkeit der Eisarten II und III in bezug auf das Eis III nahe zusammenfallen.

In Fig. 2 ist ausserdem noch der Verlauf der Realisierungskurve des Eises I angedeutet. Zwischen —30 und —60° tritt bei ziemlich langsamer Drucksteigerung die Bildung des Eises III in 50 g des Eises I erst ein, wenn der Druck bis auf 2400 kg gesteigert wird. Mit abnehmender Menge des Eises I bis 3 g scheint dieser Druck etwas, bis etwa 2500 kg zu wachsen. Bei —80° kann eine Eismenge von 50 g bis auf 2500—2700 kg komprimiert werden, bevor die Bildung von Eis II eintritt, und bei —180° tritt eine Umwandlung des auf 3200 kg komprimierten Eises I (3 g) auch im Laufe einer halben Stunde nicht ein. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich also die Grenze, bis zu der das Eis I eine Zeitlang haltbar ist, zu höhern Drucken. Bei der Temperatur der flüssigen Luft, etwa 160° unterhalb seiner Schmelzkurve, kann also das Eis I ziemlich dauernd bei Drucken über 3000 kg in einem Zustande erhalten werden, in dem es, nach dem Gleichgewichtsdiagramm zu urteilen, nicht stabil ist.

### II. Die spontane Kristallisation der beiden stabilen Eisarten (Eis I und Eis III).

Wenn das Wasser zwei Molekülarten (einfache und Polymoleküle) enthält und die Menge der einfachen Moleküle mit steigendem Druck zunimmt, so wäre zu erwarten, dass das spontane Kristallisationsvermögen, die Zahl der in der Masseneinheit des Wassers bei einer be-

stimmten Unterkühlung sich bildenden Kristallkerne, in Abhängigkeit vom Druck ein Minimum haben wird, denn die Gegenwart grösserer Mengen fremder Moleküle, die direkt an der Kristallisation nicht teilnehmen, verkleinert im allgemeinen das spontane Kristallisationsvermögen. Über die Molekularkonzentration, bei der dieses Minimum im Einstoffsystem liegt, und dem ihr entsprechenden Druck, wird man allgemein nichts Genaueres angeben können, da das spontane Kristallisationsvermögen der beiden aus einer einzigen Molekülart bestehenden Flüssigkeiten sehr verschieden sein kann.

Die Zahl der Kristallisationszentren direkt zu zählen und dadurch die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens des Wassers vom Druck festzustellen, wäre nicht leicht auszuführen. Daher musste ich mich mit einer andern mehr indirekten Methode begnügen, um jener Frage näher zu treten.

Die Anzahl der Kristallisationszentren hängt von der Unterkühlung und der Zeit, während welcher der Stoff der Unterkühlung ausgesetzt ist, ab, wenn sich sonst dieselbe Masse des Stoffes in Berührung mit denselben Stoffen befindet. Bezeichnet $sk$ die Zahl der in der Zeiteinheit entstehenden Kristallisationszentren, $\Delta\vartheta$ die Unterkühlung und $t$ die Zeit, so würde $sk = f(\Delta\vartheta)$ für gleiche Zeiträume eine mit der Unterkühlung wachsende Funktion sein, und für die Zeit $t$ würde sich die Zahl der Kristallisationszentren zu $\int_0^t f(\Delta\vartheta)\,dt$ ergeben. Bei kleinern Mengen des Stoffes und einer kleinen Anzahl von Kristallisationszentren spielt noch die Zufälligkeit des Eintrittes der Kristallisation eine Rolle. Ist dieser Einfluss durch eine genügende Anzahl von Beobachtungen eliminiert, so wird mit der Zeit und der Unterkühlung die Zahl der Kristallisationszentren zunehmen, für eine kleine Menge Wasser also die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes der Kristallisation mit der Zeit und der Unterkühlung zunehmen. Wenn also bei gleichen Bedingungen der Abkühlung des Wassers die Unterkühlung und die Zeit bei Eintritt der Kristallisation mit steigendem Druck wachsen, so muss das spontane Kristallisationsvermögen abnehmen.

Die Versuche wurden mit der in der Arbeit über Eis III[1]) benutzten Apparatur ausgeführt. Bei den in der Tabelle 2 zusammengestellten Versuchen befand sich das Wasser (3·059 g) in einer mit Celluloid bedeckten Papierhülse, die allseitig von Petroleumäther umgeben war. Die Abkühlung des Nickelstahlzylinders, in dem sich die Hülse mit dem Wasser befand, wurde in der Weise ausgeführt, dass

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 292 (1909).

das Nickelstahlgefäss in einem Bade allseitig mit Kohlensäureschnee umgeben wurde. Zur Temperaturmessung diente ein an die Aussenwand gepresstes Thermoelement aus Kupfer-Konstantan. Die Temperaturmessung wäre allerdings genauer ausgefallen, wenn das Thermoelement sich im Innern des Gefässes, im Petroleumäther, das die Hülse umgab, befunden hätte, aber es wäre dafür für unsern Zweck nicht viel gewonnen, auch wären durch eine solche rationellere Anordnung erhebliche Schwierigkeiten entstanden, und auch das spontane Kristallisationsvermögen des Wassers wäre durch die Gegenwart des Metalles beeinflusst worden.

Die Frage, welche der beiden Eisarten, ob eine Eisart, welche dichter oder weniger dicht als Wasser bei demselben Druck ist, kristallisiert, ist leicht zu entscheiden. Wenn während der Abkühlung der Druck fällt, dann aber ein ziemlich schnelles Steigen des Druckes eintritt, dem schliesslich wieder ein Fallen des Druckes folgt, so ist offenbar die Bildung einer Eisart, die weniger dicht als Wasser ist, eingetreten, wenn dagegen während der Abkühlung dem anfänglichen langsamen Fallen des Druckes ein schnellerer Abfall folgt und diesem wieder ein langsames Fallen, so ist offenbar eine Eisform, welche dichter als Wasser ist, entstanden. Dass aber im einen Fall das Eis I und im andern Fall das Eis III, also die stabilen Formen, entstanden sind, kann natürlich nicht behauptet werden. Es können sowohl weniger stabile Formen des dichtern Eises III und auch des weniger dichten Eises I entstanden sein. In welcher Weise man bei der Beantwortung dieser Frage zu verfahren hat, werden wir später sehen. Fürs erste wollen wir uns mit der Feststellung, ob eine dichtere oder weniger dichte Form entsteht, begnügen.

In der Tabelle 2 sind der Druck und die Temperatur, bei denen die spontane Kristallisation während der Abkühlung eintrat, angegeben. Wenn die Kristallisation mit Drucksteigerung eintrat, so ist die gebildete Art des Eises durch das Zeichen 1, wenn die Kristallisation unter Druckabnahme eintrat, so wurde die entstandene Eisart mit dem Zeichen 3 kenntlich gemacht. Ferner enthält die Tabelle die dem Druck der spontanen Kristallisation entsprechende Schmelztemperatur des Eises I, resp. des Eises III, dann die Unterkühlung $\Delta\vartheta$, bei der die spontane Kristallisation eintrat, und schliesslich die Zeit in Minuten, während welcher das Wasser unterkühlt war.

In Fig. 3 ist die Kurve *a* die Schmelzkurve des Eises I, die Kurve *b* die Schmelzkurve des Eises III und *c* die Umwandlungskurve von Eis I und Eis III. Mit den Zahlen 1 und 3 sind die Zustandspunkte

des Diagrammes bezeichnet, in denen die Kristallisation begann, die Zahl 1 gibt an, dass sie unter Drucksteigerung und die Zahl 3, dass sie unter Druckabnahme verlief.

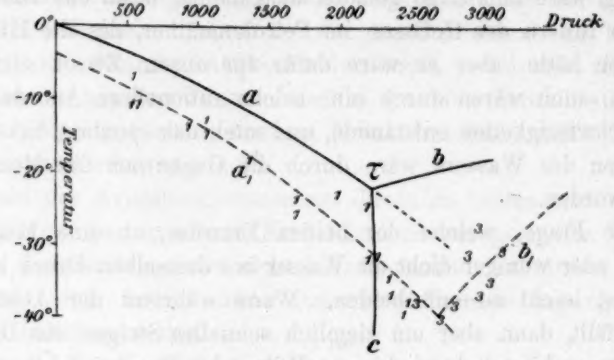



Fig. 3.

Man ersieht, dass spontane Kristallisation unter Volumenabnahme im Zustandsfelde des Eises I nicht ein einziges Mal beobachtet wurde,

Tabelle 2.

| Eintritt der spontanen Kristallisation | | | Schmelztemperatur entsprechend | | Unterkühlung | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck in kg $p$ | Temperatur $\vartheta$ | Art des Eises | $p$ von Eis I, resp. Eis III | | $\Delta\vartheta$ | Zeitdauer in Minuten |
| 550 | — 7·0 | 1 | — 4·0 | I | 3·0 | 4 |
| 555 | — 11·0 | 1 | — 4·0 | I | 7·0 | 4 |
| 579 | — 11·0 | 1 | — 4·1 | I | 6·9 | 5 |
| 935 | — 13·7 | 1 | — 7·7 | I | 6·0 | 2 |
| 1113 | — 15·0 | 1 | — 9·0 | I | 6·0 | 2 |
| 1115 | — 13·0 | 1 | — 9·0 | I | 4·0 | 3 |
| 1363 | — 18·5 | 1 | — 11·6 | I | 6·9 | 4 |
| 1695 | — 26·0 | 1 | — 15·7 | I | 10·3 | 11 |
| 1705 | — 24·0 | 1 | — 15·7 | I | 8·3 | 6 |
| 2004 | — 23·0 | 1 | — 19·4 | I | 3·6 | 4 |
| 2220 | — 24·5 | 1 | — 22·0 | I | 2·5 | 3 |
| 2240 | — 32·0 | 1 | — 22·0 | III | 10·0 | 12 |
| 2243 | — 32·0 | 1 | — 22·0 | III | 10·0 | 13 |
| 2345 | — 34·5 | 1 | — 21·3 | III | 13·2 | 24 |
| 2348 | — 36·5 | 1 | — 21·3 | III | 15·2 | 26 |
| 2448 | — 40·0 | 1 | — 20·8 | III | 19·2 | 30 |
| 2479 | — 38·5 | 1 u. 3 | — 20·6 | III | 17·9 | 20 |
| 2712 | — 40·0 | 3 | — 19·9 | III | 20·1 | 35 |
| 2811 | — 38·0 | 3 | — 19·5 | III | 18·5 | 30 |
| 2900 | — 32·0 | 3 | — 19·2 | III | 12·2 | 7 |
| 2976 | — 28·0 | 3 | — 19·0 | III | 9·0 | 22 |
| 2980 | — 37·0 | 3 | — 19·0 | III | 18·0 | 8 |
| 3058 | — 35·0 | 3 | — 18·8 | III | 16·2 | 15 |
| 3125 | — 31·0 | 3 | — 18·5 | III | 12·5 | 14 |

dass aber anderseits spontane Kristallisation unter Volumenzunahme auch im Zustandsfelde des Eises III, das unter Volumenabnahme kristallisiert, vorkommt, und zwar bis zum Druck von 2500 kg. Bei höhern Drucken tritt aber die spontane Kristallisation regelmässig unter Volumenabnahme ein. Die Stabilitätsgrenze, die Umwandlungskurve $c$ ist also betreffs des spontanen Kristallisationsvermögens keine Grenzlinie, sondern das spontane Kristallisationsvermögen des Eises I ist noch im Zustandsfelde des Eises III bis 2500 kg erheblich grösser als das spontane Kristallisationsvermögen des Eises III, erst bei Überschreitung des Druckes von 2500 kg kehren sich die Verhältnisse um.

Bei 2500 kg wurde einmal beobachtet, dass im ersten Moment des Eintrittes der Kristallisation der Druck etwas anstieg, um gleich darauf wieder zu fallen. Es waren hier also beide Eisarten entweder gleichzeitig aus dem Wasser entstanden, oder es hatte sich zuerst das Eis I und dann in ihm gleich nach seiner Entstehung das Eis III gebildet.

Früher wurde festgestellt, dass, wenn man den Druck auf einer grössern Eismenge (50—100 g) bis auf 2400—2500 kg zwischen $-22^{0}$ bis $-60^{0}$ steigert, die Bildung von Eis III mit Sicherheit alsbald eintritt. Bei Drucken zwischen der Umwandlungskurve $\tau c$ und 2500 kg tritt die spontane Bildung von Eis III aus Wasser fast gar nicht ein. Es ergibt sich also, dass die spontane Bildung des Eises III sowohl im Wasser als auch im Eis I erst bei Überschreitung fast desselben Druckes 2500 kg eintritt. Diese Tatsache könnte ähnlich wie die der Koinzidenz der Realisierungskurven der Eisarten II und III gedeutet werden. Da die Anordnung der Moleküle im Wasser und im Eise I, in welchen beiden Medien die spontane Bildung des Eises III bei demselben Grenzdruck von 2500 kg eintritt, sehr verschieden ist, so ist es wahrscheinlich, dass der Vorgang der Bildung von Eis III aus Eis I nicht durch eine Umordnung der Moleküle in ein anderes Raumgitter bedingt wird, sondern dass der primäre Vorgang bei dieser Umwandlung im Molekül selbst zu suchen ist. Anhäufungen von Polymolekülen des Wassers, gleichgültig in welcher Anordnung, sind eben bei Drucken über 2500 kg nicht mehr beständig, nur im Wasser selbst finden sich verteilt zwischen einer sehr überwiegenden Menge von normalen Molekülen einzelne Polymoleküle.

Die Verhältnisse bei der spontanen Kristallisation des Wassers sind für die Sprengkraft des Wassers von ausschlaggebender Bedeutung; bei Drucken unter 2500 kg vermag das Wasser bei Eintritt seiner Kristallisation eine Sprengkraft auszuüben, nicht aber über 2500 kg. Man gewinnt hierdurch einen Begriff von der Druckfestigkeit der Gefässe,

welche bei ältern Versuchen über die Sprengkraft des Eises angewandt wurden. Wäre die Druckfestigkeit dieser Gefässe etwas grösser gewesen, so hätten sie zur Demonstration der Sprengkraft des Eises nicht getaugt.

Der Druck von 2500 kg ist betreffs der Unterkühlungsfähigkeit des Wassers noch in einer andern Weise ausgezeichnet, bei diesem Druck hat das Wasser nämlich die grösste Unterkühlungsfähigkeit. Die beiden gestrichelten Kurven $a_1$ und $b_1$ in Fig. 3 geben die Drucke und Temperaturen an, bei denen die spontane Kristallisation des Wassers mit der maximalen Wahrscheinlichkeit eintritt. Man sieht, dass die Kurve der spontanen Kristallisation $a_1$ sich von der Gleichgewichtskurve $a$ mit steigendem Druck entfernt, und dass sich die Kurve $b_1$ der Gleichgewichtskurve $b$ mit steigendem Druck nähert. Bei 2650 kg hat das Wasser die grösste Unterkühlungsfähigkeit, oder in diesem Druckintervall ist die Zahl der Kristallisationszentren bei derselben Unterkühlung des Wassers während gleicher Zeiten am kleinsten.

Bemerkenswert ist, dass gerade in diesem Druckintervall die Natur der bei der spontanen Kristallisation entstehenden Zentren sich ändert. Diese Tatsache lässt sich aus der Molekularkonstitution des Wassers ableiten. Besteht das Wasser aus zwei Molekülarten, einfachen und irgend welchen Polymolekülen, und bildet jede dieser Molekülarten eine besondere Eisform, so wird man annehmen müssen, dass die Behinderung, welche jede der beiden Molekülarten durch die andere beim Prozess der Bildung eines Kristallisationszentrums erfährt, am grössten an der Grenze ist, an der bei steigendem Druck die Natur dieser Zentren sich ändert, also bei dem Druck, bei welchem die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kristallisationszentrum des Eises I entsteht, gleich ist der Wahrscheinlichkeit, dass ein Kristallisationszentrum des Eises III sich bildet.

Da wir aus dem ganzen Verhalten des Wassers wissen, dass sich dasselbe mit steigendem Druck und steigender Temperatur immer mehr wie eine normale Flüssigkeit verhält, so liegt die Annahme nahe, dass das Eis III aus einfachen Molekülen, das Eis I aber aus Polymolekülen gebildet wird. Dieser Schluss wird nun durch das Verhalten des Wassers bei seiner spontanen Kristallisation bestätigt. Das Wasser verhält sich bei seiner spontanen Kristallisation wie ein Zweistoffsystem, für welches folgende Bedingungen erfüllt sind. Beide Komponenten besitzen ungefähr dasselbe spontane Kristallisationsvermögen, und die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Temperatur ist für beide Stoffe nicht erheblich verschieden. Die Abhängigkeit der Unterkühlungsfähigkeit eines solchen Systemes von der Kon-

zentration würde der Abhängigkeit der Unterkühlungsfähigkeit des Wassers vom Druck entsprechen. Das Zweistoffsystem von Salol und Betol ist von H. A. Miers und F. Isaac[1]) betreffs seines spontanen Kristallisationsvermögens untersucht worden. Ihre Resultate entsprechen den Erwartungen. Die beiden Kurven gleichen spontanen Kristallisationsvermögens liegen unterhalb der beiden Löslichkeitskurven des Salols und Betols und schneiden sich in einem Punkte gleicher Wahrscheinlichkeit der Kristallisation von Betol und Salol, dessen Konzentration sich von der des eutektischen Punktes deutlich unterscheidet.

Bei der spontanen Kristallisation des Wassers entsteht, wie wir sehen, regelmässig bis zu 2500 kg das Eis I. Beim Erwärmen des Eises I, welches im Zustandsfelde des Eises III entstanden ist, müsste dasselbe auf der Verlängerung der Schmelzkurve des Eises I, der punktierten Verlängerung (Fig. 3) der Kurve a, schmelzen. Das tritt auch, wie zu erwarten war, ein. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte braucht man nur das unter einer Volumenvergrösserung entstandene Eis I sich langsam erwärmen zu lassen und den Druck zu bestimmen, bei dem der während der Erwärmung steigende Druck zu fallen beginnt. Die Schmelztemperaturen, welche das Thermoelement angab, sind in der Tabelle 3 mit den aus frühern Bestimmungen extrapolierten Schmelztemperaturen zusammengestellt. Diese Bestimmungen[2]) beziehen sich auf die wahren Gleichgewichtstemperaturen des Eises I und des Wassers. Die jetzt gefundenen Schmelztemperaturen des nicht stabilen Eises I, das unter einem Druck steht, der höher ist als der des Tripelpunktes $\tau$ Fig. 3, stimmten mit den aus dem Verlauf der Schmelzkurve des Eises bestimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 3.

| Druck in kg | Gefundene Schmelztemperaturen | Extrapolierte Schmelztemperaturen |
|---|---|---|
| 2440 | — 25·6 | — 25·6 |
| 2445 | — 25·6 | — 25·3 |
| 2585 | — 27·0 | — 27·5 |

### III. Das Eis IV.

Mit derselben Versuchsanordnung, mit der die letzten Versuche ausgeführt wurden, wurden auch einige Bestimmungen der Temperaturen des Beginnes des Schmelzens für das Eis I, welches sich spontan unter Drucken von 500 bis 2000 kg aus Wasser gebildet hatte, aus-

[1]) Proceedings of the Royal Society London, Serie A. 79, 323 (1907).
[2]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 318.

geführt. Dabei ergab sich, dass der Beginn der Schmelzung auffallenderweise nicht selten bei Temperaturen, die etwa 0·5° unterhalb der Schmelzkurve lagen, eintrat. Zur genauern Bestimmung der Temperatur des Beginnes der Schmelzung war aber die Temperaturmessung mit dem an das Nickelstahlgefäss gepressten Thermoelement zu primitiv, um hierüber sichere Feststellungen zu gestatten. Ausserdem war zu berücksichtigen, dass die Bestimmung der Temperaturen des Beginnes des Schmelzens immer eine etwas tiefere Temperatur ergeben wird, als die dem Drucke entsprechende Gleichgewichtstemperatur, weil das gewöhnliche destillierte Wasser verschiedene Beimengungen enthält. Immerhin erschien es aber möglich, die Frage nach der Existenz einer weniger stabilen, dem gewöhnlichen Eise (Eis I) betreffs seines Volumens nahestehenden Eisart (Eis IV), zu entscheiden, wenn die Differenz ihrer Schmelzpunkte nicht zu klein sein sollte.

Zu diesem Zwecke wurden mit einem neuen bei Schäffer und Budenberg kurz vorher ausgewogenen Manometer, dessen Korrektionen von dieser Firma genau bestimmt waren, die Gleichgewichtsdrucke des Wassers und des Eises I nach der früher angegebenen Methode[1]), welche bei konstanter Temperatur den Schmelzdruck zwischen zwei Druckgrenzen einzuschliessen erlaubt, bestimmt. Diese Bestimmungen sind in der Tabelle 4

Tabelle 4.

Neue Gleichgewichtsdrucke.

| $t_{korr.}$ | $p_{korr.}$ kg pro 1 qcm |
|---|---|
| — 5·53 | 675 (3) |
| — 7·46 | 859 (8) |
| — 9·75 | 1099 (1) |
| — 10·42 | 1141 (2) |
| — 12·74 | 1353 (2) |
| — 15·66 | 1597 (2) |

als „neue Gleichgewichtsdrucke“ aufgeführt. Neben ihnen sind in Klammern die Grenzen angegeben, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck eingeschlossen wurde, d. h. die Differenzen der Enddrucke nach einer Volumenverkleinerung und Volumenvergrösserung. Die früher vor zehn Jahren mit einem andern, ebenfalls von Schäffer und Budenberg bezogenen, Manometer gefundenen Gleichgewichtsdrucke, sind durchweg grösser, als die neuen Gleichgewichtsdrucke; zwischen 500 und 900 kg stimmen die neuen Bestimmungen mit den alten bis auf 10 kg überein; von 900 bis 1500 kg treten Differenzen von etwa 50 kg auf. Zur Bestimmung der Temperatur, bei der die Schmelzung von Eis beginnt,

[1]) Schmelzen und Kristallisieren, S. 193.

das sich spontan unter hohen Drucken gebildet hatte, wurde für eine kleinere Eismenge von etwa 4 g die früher beschriebene[1]) Versuchsanordnung benutzt. In den kleinen Nickelstahlzylinder *B* wurden etwa 4 g Wasser in einer Hülse aus Pergamentpapier gebracht und von Petroleumäther umgeben. Das Gefäss *A*, in dessen oberem Teile sich Petroleumäther und in dessen unterem Teile sich Rizinusöl befand, wurde von einem Wasserbade umgeben, dessen Temperatur konstant gehalten wurde, um Druckänderungen, die durch Temperaturschwankungen der Flüssigkeiten im grössern Gefässe *A* entstehen konnten, zu verhindern. Nach Einstellung eines bestimmten Druckes wurde das Wasser im kleinen Nickelstahlzylinder abgekühlt, bis alles sicher vollständig kristallisiert war; darauf wurde der Nickelstahlzylinder in ein Bad aus Eis und Kochsalzlösung gebracht, dessen Temperatur genau mittels eines korrigierten Thermometers gemessen wurde, und dessen Inhalt in beständiger Bewegung erhalten wurde. Während die Temperatur des Bades langsam anstieg, wurden die Temperatur des Bades und der Druck, der auf dem Eis im Nickelstahlzylinder lastete, von Minute zu Minute bestimmt. Die Temperatur des Zylinders mit dem Eise war von sehr geringem Einfluss auf den Druck. Ein Grad Temperatursteigerung verursachte einen Anstieg des Druckes um kaum 1 kg pro qcm. Der Beginn des Schmelzens machte sich durch ein zuerst sehr langsames, dann schnelleres Fallen des Druckes bemerkbar. Die Temperaturen, bei denen der Druck zu fallen beginnt, können, wie man

Tabelle 5.

Temperatur des Beginnes des Schmelzens bestimmt für eine Menge von 4 g Wasser.

| $p_{korr.}$ | $t_{korr.}$ | Mittel $p$ | Mittel $t$ | Gleichgewichtstemp. | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 577 | — 5·12 | 577 | — 5·09 | — 4·60 | — 0·49 |
| 577 | — 5·10 | | | | |
| 576 | — 5·06 | | | | |
| 786 | — 6·88 | 788 | — 6·80 | — 6·73 | — 0·07 |
| 790 | — 6·72 | | | | |
| 1012 | — 9·29 | 1010 | — 9·35 | — 8·90 | — 0·45 |
| 1008 | — 9·42 | | | | |
| 1221 | — 11·71 | 1218 | — 11·75 | — 11·22 | — 0·53 |
| 1216 | — 11·79 | | | | |
| 1490 | — 14·69 | 1488 | — 14·70 | — 14·15 | — 0·55 |
| 1486 | — 14·72 | | | | |

aus Tabelle 5 ersieht, bis auf etwa 0·1° bestimmt werden. Diese Temperaturen stimmen mit den Gleichgewichtstemperaturen nicht überein,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 577 (1909).

sondern liegen, wie zu erwarten war, etwas tiefer, und zwar ergab sich, dass die Temperatur des Beginnes der Schmelzung bei den beschriebenen Versuchsbedingungen etwa 0·5° unterhalb der Gleichgewichtstemperatur liegt.

Schliesslich wurde eine weitere Versuchsreihe betreffs der Temperatur des Beginnes der Schmelzung des unter höherm Druck spontan entstandenen Eises ausgeführt. Der kleine Nickelstahlzylinder wurde durch einen grössern Nickelstahlzylinder, in dem 10·1 g Wasser in einer Hülse aus Pergamentpapier untergebracht werden konnten, ersetzt. Es war vorauszusehen, da die Menge der Beimengungen proportional der Menge des vorhandenen Wassers wächst, dass bei gleichen Drucken die Temperatur des Beginnes des Schmelzens bei einer grössern Menge Wasser tiefer liegen wird, als die Temperatur des Schmelzens für eine kleinere Menge Wasser. Und in der Tat wurde gefunden, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, dass die Temperaturen des Beginnes der Schmelzung, bei welcher der Druck langsam zu fallen beginnt, nicht unerheblich tiefer liegen als die Gleichgewichtsdrucke. Während bei der kleinern Menge die Temperatur des Beginnes der Schmelzung etwa 0·5° unterhalb der Temperatur des Gleichgewichtsdruckes lag, liegen die Temperaturen des Beginnes der Schmelzung für 10 g Wasser jetzt etwa 1·3° unter der Temperatur des Gleichgewichtes. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass die Temperatur des Bades immer etwas höher ist, als die des Eises im Zylinder.

Tabelle 6.

Temperatur des Beginnes des Schmelzens, bestimmt für eine Menge von 10·1 g Wasser.

| $p_{korr.}$ | $t_{korr.}$ | Mittel $p$ | Mittel $t$ | Gleichgewichtstemp. | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 363 | — 4·30 | 363 | — 4·33 | — 2·75 | — 1·58 |
| 364 | — 4·36 | | | | |
| 613 | — 6·02 | 613 | — 6·02 | — 4·98 | — 1·04 |
| 750 | — 7·56 | 751 | — 7·60 | — 6·44 | — 1·16 |
| 752 | — 7·64 | | | | |
| 1012 | — 10·41 | 1041 | — 10·45 | — 8·93 | — 1·52 |
| 1016 | — 10·50 | | | | |

Man ersieht, dass die Methode des Vergleiches der Temperatur des Beginnes der Schmelzung mit der Gleichgewichtstemperatur ein ausserordentlich empfindliches Mittel zum Nachweis geringer Beimengungen bildet, und dass man die Empfindlichkeit dieser Methode durch Vergrösserung der Menge des Stoffes fast beliebig steigern kann. Anderseits kann auf die Natur der schmelzenden Kristallform nicht aus der Lage der Temperatur des Beginnes der Schmelzung in bezug auf die Temperatur

des Gleichgewichtes geschlossen werden, solange die Quantität der Beimengungen und ihre Wirkung auf die Temperatur des Beginns des Schmelzens nicht bekannt ist. Wohl aber gibt ein Vergleich der Drucktemperaturkurven während des Beginnes der Schmelzung ein Mittel an die Hand, um auch auf die Natur der schmelzenden Kristallarten Schlüsse zu ziehen.

In Figur 4 sind zwei Drucktemperaturkurven für fast denselben Anfangsdruck gezeichnet. Aus der Kurve *a* ergibt sich die Temperatur des Beginnes der Schmelzung zu $-10{\cdot}41^{\circ}$ beim Druck von

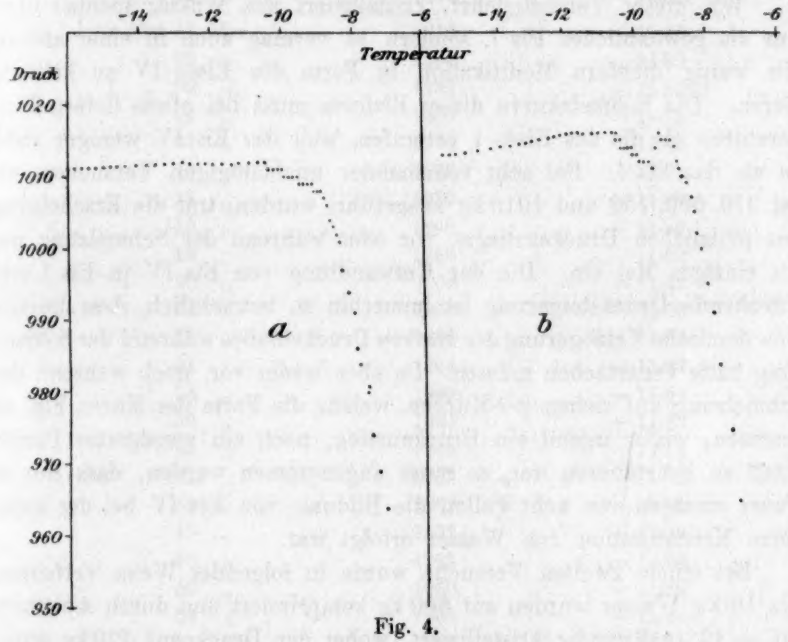



Fig. 4.

1012 kg. Nach Beginn der Schmelzung sinkt der Druck beständig beschleunigt, weil die Temperatur des Bades langsam ansteigt. Aus der Kurve *b* ergibt sich, dass die Temperatur des Beginnes der Schmelzung bei $p = 1016$ kg und $t = -10{\cdot}50^{\circ}$ liegt. Nachdem eine geringe Menge des Eises geschmolzen ist, steigt der Druck um 5 kg, und fällt schliesslich schnell ab. Dieses Ansteigen des Druckes kann wohl nur dadurch erklärt werden, dass während der spontanen Kristallisation, die bei einer Badtemperatur von $-17^{\circ}$ bei 835 kg eintrat, sich eine weniger stabile, dem gewöhnlichen Eise ganz nahe stehende Form, das Eis IV, gebildet hat, und dass, nachdem ein Teil derselben geschmolzen war, die spontane Umwandlung der instabilern Eisart IV in das ge-

wöhnliche Eis eintrat, wodurch dann der Druck ein wenig anstieg. Bei den Versuchsbedingungen entspricht einer Druckänderung von 100 kg eine Volumenänderung von 0·578 ccm. Der Wert $\frac{\Delta v}{\Delta p}$ ist also 0·00578 ccm. Bedeutet $\Delta v$ die Volumenänderung bei der Uwandlung von 1 g Eis IV, so ergibt sich:

$$\Delta v = \left(\frac{\Delta v}{\Delta p}\right) \cdot \frac{\Delta p}{g} = 0{\cdot}0029,$$

wo $g$ das Gewicht des Wassers 10·1 g beträgt.

Wie dieser Versuch lehrt, kristallisiert das Wasser spontan nicht nur als gewöhnliches Eis I, sondern es vermag auch in einer andern, ein wenig dichtern Modifikation in Form des Eises IV zu kristallisieren. Die Schmelzkurve dieser Eisform muss bei etwas tiefern Temperaturen als die des Eises I verlaufen, weil das Eis IV weniger stabil ist als das Eis I. Bei acht voneinander unabhängigen Versuchen, die bei 370, 600, 750 und 1010 kg ausgeführt wurden, trat die Erscheinung des plötzlichen Druckanstieges vor oder während der Schmelzung nur ein einziges Mal ein. Die der Umwandlung von Eis IV in Eis I entsprechende Drucksteigerung ist immerhin so beträchtlich, dass dieselbe eine deutliche Verzögerung des starken Druckabfalles während der Schmelzung hätte verursachen müssen. Da aber weder vor, noch während der Schmelzung auf sieben $p$-$t$-Kurven, welche die Form der Kurve Fig. 4a besassen, weder irgend ein Druckanstieg, noch ein verzögerter Druckabfall zu konstatieren war, so muss angenommen werden, dass nur in einem einzigen von acht Fällen die Bildung von Eis IV bei der spontanen Kristallisation von Wasser erfolgt war.

Bei einem zweiten Versuche wurde in folgender Weise verfahren. Die 10·1 g Wasser wurden auf 600 kg komprimiert und durch Abkühlen auf — 19° vollständig kristallisiert, wobei der Druck auf 720 kg stieg; darauf wurde bei konstanter Badtemperatur der Druck auf 1220 kg gesteigert. Nachdem er dann im Laufe von 20 Minuten den konstanten Enddruck von 1184 kg erreicht hatte, wurde der Druck über den Schmelzdruck auf 1272 kg erhöht. Die Änderung des Druckes bei konstanter Badtemperatur infolge des Schmelzens ist in folgendem Auszug aus dem Versuchsprotokoll zu übersehen. Nach 16 Minuten ist der konstante Enddruck von 1252 kg, der 10 kg unterhalb des der Badtemperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruckes liegt, erreicht, ein Teil der Kristalle also geschmolzen. Als nun zu weiterer Schmelzung der Kristalle bei konstanter Badtemperatur der Druck auf 1312 kg erhöht wurde, trat zuerst, wie aus dem Versuchsprotokoll ersichtlich, ein

Auszug aus dem Versuchsprotokoll.

| Zeit | Druck | Badtemperatur |
|---|---|---|
| 12 Uhr 34 Min. | 1272 | — 11·84 |
| 35 „ | 1267 | — 11·84 |
| 37 „ | 1262 | — 11·84 |
| 40 „ | 1257 | — 11·82 |
| 43 „ | 1255 | — 11·84 |
| 47 „ | 1253 | — 11·83 |
| 50 „ | 1252 | — 11·83 |
| 53 „ | 1252 | — 11·84 |
| 56 „ | 1252 | — 11·82 |
| 12 Uhr 57 Min. | 1312 | — 11·84 |
| 59 „ | 1291 | — 11·82 |
| 1 „ 02 „ | 1281 | — 11·83 |
| 04 „ | 1280 | — 11·83 |
| 07 „ | 1274 | — 11·82 |
| 10 „ | 1270 | — 11·83 |
| 13 „ | 1270 | — 11·83 |
| 15 „ | 1269 | — 11·83 |
| 18 „ | 1266 | — 11·82 |
| 20 „ | 1264 | — 11·82 |
| 24 „ | 1262 | — 11·83 |
| 28 „ | 1262 | — 11·84 |
| 31 „ | 1264 | — 11·84 |
| 33 „ | 1265 | — 11·84 |
| 36 „ | 1265 | — 11·83 |
| 39 „ | 1264 | — 11·82 |
| 41 „ | 1263 | — 11·82 |
| 43 „ | 1262 | — 11·83 |
| 45 „ | 1261 | — 11·82 |
| 48 „ | 1261 | — 11·82 |
| 50 „ | 1260 | — 11·82 |
| 53 „ | 1260 | — 11·81 |
| 55 „ | 1259 | — 11·81 |
| 57 „ | 1259 | — 11·82 |
| 2 „ 00 „ | 1259 | — 11·82 |

Fallen des Druckes bis 1262 kg ein, dann aber stieg er bei konstanter Badtemperatur und konstant gehaltener Temperatur des Gefässes *A* bis auf 1265 kg, um dann wieder zu fallen und bei 1259 kg konstant zu werden. Das Ansteigen des Druckes während des Schmelzens ist auch hier wieder nur auf die Bildung einer weniger dichten stabilen Form aus der vorhandenen dichtern unstabilen Form zurückzuführen. Die beobachtete Drucksteigerung beträgt 3 kg. Zur Zeit des Eintritts der Umwandlung von Eis IV in Eis I war aber etwa die Hälfte des Eises IV schon geschmolzen. Dementsprechend würde die Drucksteigerung,

welche der Umwandlung von 10 g Eis IV in Eis I entspricht, etwa 6 kg betragen, welcher Wert mit dem aus dem ersten Versuche folgenden von rund 5 kg ziemlich übereinstimmt. In Übereinstimmung mit dem vorigen Befunde, dass die Temperaturen des Beginnes der Schmelzung für das Eis I und das Eis IV sehr wenig voneinander verschieden sind, ergibt dieser Versuch, dass auch die Gleichgewichtsdrucke der beiden Eisarten wenig voneinander unterschieden sind, denn der Druck von 1262 kg, der etwas grösser sein muss, als der Gleichgewichtsdruck des Eises IV bei $-11{\cdot}86^{0}$, ist von dem Gleichgewichtsdruck des Eises I, dem Druck 1259 kg bei derselben Temperatur nur sehr wenig unterschieden.

Versuche, die Eisart IV auch beim Drucke von 1 kg bei spontaner Kristallisation des Wassers zu erhalten, führten nach folgender Methode zu keinem sichern Resultate. Kühlt man etwa 10 g Wasser, die sich in einem Probierglase befinden, bedeckt mit Petroläther, in einer Kältemischung von $-4^{0}$ ab, so lässt sich das Wasser fast regelmässig auf $-2^{0}$ unterkühlen. Bei Eintritt der Kristallisation stieg die Temperatur, wenn mit dem Thermometer umgerührt wurde, ausserordentlich schnell auf eine Temperatur, die vom Schmelzpunkte des Eises um nicht mehr, als $0{\cdot}01^{0}$ unterschieden war. Eine etwas tiefer liegende Temperatur konstanter Einstellung konnte in zehn voneinander unabhängigen Versuchen nicht festgestellt werden. Wie wir sahen, können die Gleichgewichtstemperaturen des Eises I und des Eises IV nur sehr wenig voneinander unterschieden sein. Infolgedessen ist dieser Methode zum Nachweis der Bildung von Eis IV die dilatometrische Methode vorzuziehen.

Die dilatometrische Methode wurde hier in folgender Weise angewendet. In ein Dilatometer, dessen Skalenteil, gleich 1 mm, 0·00097 ccm entsprach, wurden 3 g Wasser gebracht, und der übrige Raum des Dilatometers mit Toluol gefüllt. Darauf wurde das Dilatometer langsam in einer konz. Kochsalzlösung durch Zufügen von Eis zu derselben abgekühlt. Zwischen $-5$ bis $-7^{0}$ trat die Kristallisation ein, wobei die Flüssigkeit im Dilatometer stieg. Dann wurde zur vollständigen Kristallisation des Wassers das Dilatometer bis auf $-15^{0}$ abgekühlt, und schliesslich die Temperatur und das Volumen bei langsamer Erwärmung des Bades, während dasselbe gut umgerührt wurde, beobachtet. Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur ist bei verschiedenen Versuchen verschieden, und zwar haben die betreffenden Kurven entweder die Form der Kurve *a* oder die der Kurve *b* (Fig. 5). Auf der Kurve *a* ändert sich das Volumen mit der Temperatur gleichmässig, und zwar linear, bis das Schmelzen eintritt, wobei

dann eine starke Kontraktion erfolgt. Die Temperatur des Beginns des Schmelzens ist durch die Ausdehnung des Toluols etwas zu höhern Temperaturen verschoben. Die Kurven *b* unterscheiden sich von den Kurven *a* dadurch, dass vor dem Schmelzen eine merkliche Ausdehnung eintritt, die offenbar durch die Umwandlung einer nichtstabilen dichtern Form in die gewöhnliche Form des Eises I bedingt ist. Diese Ausdehnung betrug für 3 g Wasser in einem Versuche acht Skalenteile, entsprechend einer Volumenvergrösserung von 0·0026 ccm pro 1 g Eis

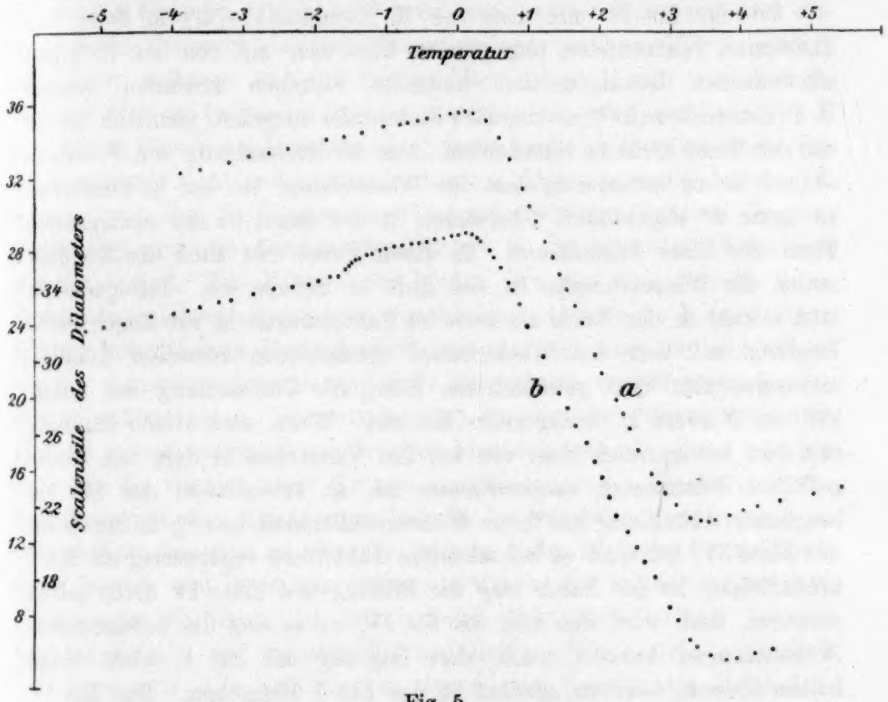



Fig. 5.

und bei zwei Versuchen mit je 1 g Eis im Dilatometer 1·7 und 1.5 Skalenteilstriche, im Mittel also 1·6 Skalenteilstriche oder 0·0016 ccm. Der Wert für diese Volumenänderung, der sich aus den beiden frühern Versuchen ergab, betrug im Mittel 0·0026 ccm, er kommt den dilatometrisch gefundenen Werten ziemlich nahe. Das Volumen des instabilen Eises IV ist angenähert um 0·0023 ccm pro g Eis grösser, als das Volumen des gewöhnlichen Eises. Die Eisart IV entstand ziemlich regelmässig, wenn die spontane Kristallisation nach langsamer Abkühlung eintrat, und zwar in vier Versuchen dreimal; wurde dagegen das Dilatometer in eine Kältemischung von etwa — 15° getaucht, so ent-

stand bei sechs Versuchen kein einziges Mal das Eis IV. Das Eis IV ist bei Temperaturen in der Nähe seines Schmelzpunktes nicht beständig und wandelt sich unterhalb 0°, bevor die Schmelzung eintritt, regelmässig in das stabile Eis I um, und zwar ist zu erwarten, dass die Temperatur des Eintrittes der Umwandlung um so tiefer liegt, je grösser die vorhandene Menge von Eis IV ist. In der Tat trat die Umwandlung des Eises IV in Eis I bei den Versuchen mit 3 g Wasser bei — 1·7° und bei den Versuchen mit 1 g Wasser bei — 0·25° ein.

Ob das Eis IV mit dem von E. Nordenskiold[1]) in Form von Eisblumen beobachteten tetragonalen Eise oder mit den aus 75%igen alkoholischen Lösungen sich bildenden isotropen Kristallen, welche H. P. Barendrecht[2]) als reguläre Eiskristalle ansprach, identisch ist, ist vor der Hand nicht zu entscheiden. Aus der Beobachtung von Nordenskiold ist zu entnehmen, dass der Wasserdampf bei der Kondensation an unter 0° abgekühlten Glasflächen in der Regel in der hexagonalen Form des Eises kristallisiert. In dieser Form tritt auch die Kondensation des Wasserdampfes in der Luft zu Schnee ein. Infolgedessen tritt sowohl in der Natur als auch im Laboratorium in der Regel durch Impfung mit dem aus Wasserdampf entstandenen normalen Kondensationsprodukt, dem gewöhnlichen Eise, die Umwandlung des unterkühlten Wassers in hexagonales Eis ein. Wenn eine solche Impfung mit dem hexagonalen Eise, wie bei den Versuchen in dem mit Toluol gefüllten Dilatometer, ausgeschlossen ist, so kristallisiert das Eis bei langsamer Abkühlung mit einer Wahrscheinlichkeit von $^3/_4$ in der Form des Eises IV, während es bei schneller Abkühlung regelmässig als Eis I kristallisiert. In der Natur mag die Bildung des Eises IV nicht selten eintreten, doch wird sich hier das Eis IV, wo es sich um bedeutendeer Wassermengen handelt, auch ohne Impfung mit Eis I, nicht lange halten können, sondern spontan in das Eis I übergehen. Das Eis IV könnte also nur ganz vorübergehend in der Natur beobachtet werden, und da die kristallographische Unterscheidung kristallinischer Massen, die sich aus ihrer Schmelze bilden, schwierig oder nicht auszuführen ist, so kann es einen nicht Wunder nehmen, dass eine instabile Form des Eises sich bisher der Beobachtung entzogen hat.

Die Resultate dieser Experimentaluntersuchung lassen sich dahin zusammenfassen:

Erstens: Es existieren zwei dem Volumen nach wesentlich voneinander unterschiedene Gruppen von Eisarten.

[1]) Pogg. Ann. **114**, 115 (1861).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 240 (1896).

Gruppe I: 1. Das stabile gewöhnliche, hexagonale Eis I.

2. Die instabilen Formen: das von Nordenskiold beobachtete tetragonale Eis, das von Barendrecht beobachtete reguläre Eis und schliesslich das Eis IV, welches möglicherweise mit einer von jenen Formen identisch ist.

Gruppe II: 1. Das stabile Eis III.

2. Das weniger stabile Eis II.

Berücksichtigt man die Bedingungen, unter denen sich die Formen der beiden Gruppen bilden, so kommt man zu dem Resultate, dass die Formen der Gruppe I sich aus Wasser, welches reich an Polymolekülen ist, bilden, während sich die Formen der Gruppe II nur aus Wasser, welches arm an Polymolekülen ist, ausscheiden, oder auch aus Eis I sich bilden können bei Drucken, unter denen die Polymolekülen in grosser Konzentration nicht mehr bestehen können. Dementsprechend hat man anzunehmen, dass die Formen der Gruppe I aus Polymolekülen (Doppelmolekülen) und die Formen der Gruppe II aus einfachen Molekülen aufgebaut sind. Die Formen der beiden Gruppen sind betreffs ihres Molekulargewichtes voneinander verschieden, während die Formen einer Gruppe betreffs ihres Molekulargewichtes identisch sind, und sich offenbar nur durch eine Gruppierung ihrer Moleküle zu verschiedenen Raumgittern unterscheiden. Dementsprechend könnten die Punktsysteme der Formen zweier verschiedener Gruppen identisch sein, dieselben müssten aber für die Glieder einer Gruppe verschieden sein. Leider sind die kristallographischen Erfahrungen betreffs der instabilen Formen noch so weit zurück, dass man zu einer Prüfung in dieser Richtung keine Unterlagen besitzt, und in andern Fällen, in denen die kristallographischen Erfahrungen vorliegen, ist man wieder über die Stabilität der bekannten Formen auf grössern Stücken der $p$-$t$-Ebene nicht informiert.

Zweitens: Die Schlüsse, zu denen man betreffs des Molekulargewichtes der stabilen Form des Eises I und des Eises III gelangt, werden bestätigt durch das Verhalten des Wassers bei seiner spontanen Kristallisation. Die spontane Kristallisation des Wassers in Abhängigkeit vom Druck ändert sich ähnlich wie die spontane Kristallisation im Zweistoffsysteme in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Übereinstimmung bei den Kurven der Realisierbarkeit des Eises II und des Eises III weist darauf hin, dass bei der Umwandlung dieser beiden Kristallarten in das Eis I der primäre Vorgang ein molekularer ist. Auch hieraus ist zu schliessen, dass die Molekulargewichte des Eises II und III identisch, von dem des Eises I aber verschieden sind.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

# Bücherschau.

**Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie** von F. Henrich. XIV + 294 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1908. Preis M. 7.—.

Die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hat, ist eine äusserst schwierige, und ihre Ausführung ist noch, wie er sich beklagt, durch die erforderte Kürze weiter erschwert worden. Denn die gegenwärtigen theoretischen Anschauungen in der organischen Chemie sind in ihrer Leistungsfähigkeit nahezu erschöpft, und es scheint der neue, durchschlagende und alle vorhandenen Schwierigkeiten auflösende methodische Gedanke noch nicht gefunden zu sein, so angestrengt man nach ihm gesucht hat. Wahrscheinlich hat man ihn in allzu grosser Nähe der bisherigen Denkmittel gesucht, und es gehört ein junger Kopf mit unverblendeten Augen dazu, um diesen seit einiger Zeit immer dringlicher erstrebten Gedanken in seiner ganzen Einfachheit zu entdecken.

Inzwischen bleibt nichts übrig, als so systematisch wie möglich die bisherigen Lösungsversuche der vorhandenen Probleme zusammenzustellen und in gegenseitige Beziehung zu setzen. Dies hat der Verfasser ehrlich versucht und auch nicht ohne einen gewissen Erfolg. So wird sein Buch allen denen sich hilfreich erweisen, die sich einen Weg durch den Irrgarten der gegenwärtigen Theorien bahnen wollen oder müssen. *W. O.*

---

**Dreifarbenphotographie nach der Natur** von A. Miethe. Zweite Auflage. 82 S. Halle a. S., W. Knapp, 1908. Preis M. 2.50.

Auch nach der Ausbildung des Autochromverfahrens hat das Dreifarbenverfahren für die meisten Zwecke erhebliche Vorzüge, insbesondere da es beliebige Vervielfältigung gestattet. Der Verfasser, dem ein so grosses Verdienst an der Ausbildung des Verfahrens zukommt, teilt hier alle seine Erfahrungen mit den genauesten Einzelheiten mit, so dass ein einigermassen geübter Photograph nach diesen Anweisungen mit der Überzeugung an die Arbeit gehen kann, auf keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr zu stossen.

Überlegt man, welche einschneidende Wirkung für die naturgemässe Auffassung der Bewegungsformen, z. B. der Wellen des Meeres, die Momentphotographie gehabt hat (man braucht zu diesem Zwecke nur Marinen, die vor und nach 1872, der Erfindungszeit der Bromsilbertrockenplatte, gemalt worden sind, miteinander zu vergleichen, wozu ein jedes Bildermuseum reichlich Gelegenheit bietet), so wird man sich berechtigt fühlen, von einer noch in der Zukunft liegenden breitern Entwicklung der Farbphotographie einen ähnlichen Einfluss auf die farbige Auffassung der Natur zu erwarten. Was der Künstler der Natur mühselig und durch die Länge der erforderlichen Zeit immer ungenau abzufragen versucht, gibt uns die photographische Platte in kurzer Frist. Und sogar die Fehler, von denen bisher noch kein derartiges Verfahren frei ist, gewähren durch ihren systematischen Charakter dem Künstler eine äusserst willkommene Anregung zur Entwicklung besonderer Wirkungen.

So sei die anschaulich und klar geschriebene Schrift allen denen dringend empfohlen, die Zeit und Energie übrig haben, um an dieser reizvollen Aufgabe mitzuarbeiten. Dass dabei allerlei interessante wissenschaftliche Probleme abfallen, ist so selbstverständlich, dass es nicht erst besonders dargelegt zu werden braucht. Jedes neue Mittel, die Natur anzuschauen, bringt ja solche Probleme mit Notwendigkeit mit sich. *W. O.*

---

**Die Einheit der Materie, des Weltäthers und der Naturkräfte** von H. Strache. XII + 142 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1909. Preis M. 6.—.

Der Verfasser nimmt, wie das vielfach bereits geschehen ist, an, dass das Gravitationsgesetz nur ein Restgesetz ist, in welchem die übrigen Glieder durch die grosse Entfernung der gravitierenden Massen praktisch zum Verschwinden gebracht worden sind. Durch die Zufügung von Faktoren von der Gestalt $(x-b)/x$, wo $x$ die Entfernung ist, gewinnt er Ausdrücke für die Kraft, welche ihr Zeichen wechselt, und zwar im allgemeinen so oft, als die Zahl solcher hinzugefügter Glieder beträgt. Dadurch erklärt er in qualitativer Weise eine grosse Anzahl von Erscheinungen.

Der Berichterstatter muss bekennen, dass er sich nicht zu der Arbeit hat entschliessen können, die Betrachtungen des Verfassers auf ihre Richtigkeit (soweit er über diese ein Urteil haben könnte) zu prüfen. Die Ergebnislosigkeit aller bisherigen Bemühungen nach solcher Richtung schreckte ihn ab. Vielleicht regt aber die hiermit gegebene Nachricht andere an, die mehr Mut oder Zeit haben, sich mit den vorgelegten Betrachtungen zu beschäftigen. *W. O.*

---

**Die Chemie im Altertum und im Mittelalter** von M. Berthelot, übersetzt von E. Kalliwode, durchgesehen, eingeleitet und mit Anmerkungen versehen von F. Struntz. XXVIII + 112 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1909. Preis M. 4.—.

Es handelt sich hier um einige Aufsätze, welche M. Berthelot in der Revue des deux mondes um 1892 veröffentlicht hat, und in denen er in allgemeinverständlicher Weise die Ergebnisse seiner bekannten Studien über die Vorgeschichte der Chemie zusammengefasst hat. Der Herausgeber macht mit einigem Vorwurf aufmerksam, dass dies die erste Verdeutschung aus jenen Studien Berthelots sei, und gibt seinerseits eine Einleitung, welche den Leser auf jene Arbeit vorbereiten soll.

Der Berichterstatter hat bereits bei früherer Gelegenheit angedeutet, dass ihm das Eindringen der üblichen historischen Methoden, nach denen eine jede Nachricht wertvoll erscheint, insofern sie alt ist, in die Betrachtung der Geschichte der Chemie als keineswegs wünschenswert erscheint, da sie sich bisher überall als unfruchtbar erwiesen haben, und eine wissenschaftliche Berechtigung überhaupt nur im Hinblick auf eine tiefergreifende Auffassung der Aufgabe der Geschichte erlangen können. Diese Aufgabe ist, die naturgeschichtliche Entwicklung der Kollektivpsyche derart festzustellen, dass man die Ergebnisse für die Beurteilung und Verbesserung der Gegenwart, bzw. der Zukunft brauchen kann. Für eine die Ausführung einer solchen Aufgabe gibt es nun anscheinend kein grösseres Hindernis, als die traditionelle Verehrung der Weisheit des Altertums. Beispielsweise schildert der Einleitende

die Aufeinanderbeziehung von Planeten und Metallen als ein poetisches Symbol, während jene alten, unentwickelten Theoretiker, die innerhalb ihres engen Anschauungskreises nach Zusammenhängen suchten, sicherlich jene Beziehung so real als möglich gedacht haben und von Poesie so entfernt wie möglich gewesen sind.

Wenn man sich überlegt, dass wir in der Geschichte der Chemie nicht einmal eine sorgfältige Arbeit darüber haben, wie sich seit Jungius und Boyle überhaupt der Begriff des Elements als eines realen Stoffes, wie sich die Kenntnis der durch gegenseitige Überführbarkeit miteinander verbundenen Stoffgruppen, ja wie sich die Idee des reinen Stoffes selbst stufenweise entwickelt hat, während dies doch die Grundbegriffe sind, auf denen die gegenwärtige Chemie fusst, und während die Quellen hierzu verhältnissmässig leicht zugänglich sind, so tut einem jede Minute leid, welche geschichtlich angeregte Forscher auf so fernliegende und irgendein klares Ergebnis nicht in Aussicht stellende Untersuchungen verwenden. Es besteht gar kein Zweifel, dass man zu einem Verständnis der Begriffsentwicklung in der Chemie nicht vorwärts, aus dem Altertum nach der Gegenwart, sondern nur rückwärts, aus der Gegenwart nach dem Altertum hin, gelangen kann. Denn die Begriffe werden immer reiner und angemessener, je länger an ihnen gearbeitet wird; sie liegen somit in der Gegenwart am reinsten vor, und ihre heutige Form gibt uns den einzigen Massstab, an denen man die Begriffe der Vergangenheit beurteilen und analysieren kann.

Diese, nach der Meinung des Berichterstatters einzig wissenschaftliche Auffassung der Geschichte liegt allerdings auch noch der heutigen Forschung recht fern. Als Zeugnis hierfür mag die dem vorliegenden Werke beigegebene Einleitung dienen; welche Vorzüge sie auch sonst haben mag: begriffliche Klarheit gehört nicht zu diesen. *W. O.*

---

**Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen** von J. H. van't Hoff. Zweites Heft. VI + 90 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909.

Der berühmte Verfasser beschliesst mit diesem Hefte die zusammenfassende Darstellung seiner vieljährigen Arbeiten, die sich um die Stassfurter Salzablagerungen gruppiert und zu einer allgemeinen Theorie der ozeanischen Verdunstungsrückstände entwickelt haben. Es wird genügen, auf das Erscheinen des Heftes hinzuweisen, da weder der Inhalt, noch der Wert des Gebotenen einer eingehenden Darlegung bedarf. *W. O.*

---

**Die Bedeutung der Kolloide für die Technik,** allgemeinverständlich dargestellt von K. Arndt. 40 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1909. Preis M. 1.—.

Es ist natürlich, dass auf so kleinem Umfange nur eine sehr lockere Übersicht des im Titel genannten Gegenstandes gegeben werden kann, da tatsächlich die Kolloide in eine ganz ungewöhnlich grosse Anzahl technischer Prozesse eingreifen und sie wesentlich bestimmen. So hat sich der Verfasser begnügt, über eine ziemlich grosse, einigermassen zufällig ausgewählte Anzahl technischer Vorgänge, bei denen Kolloiderscheinungen auftreten, kurz zu berichten, ohne sich viel um Systematik und um tieferes Eindringen zu sorgen. Allerdings würde eine gründliche Behandlung mehrere Bände füllen und viel mehr Probleme als Antworten enthalten müssen. *W. O.*

---

**Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt von F. Wedekind.** (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. Ahrens und W. Herz. XIV. 5. Heft.) Stuttgart, F. Enke, 1909.

Die Darstellung dieses Gegenstandes aus berufener Hand wird nicht nur den Mitarbeitern an stereochemischen Problemen, sondern allen Fachgenossen willkommen sein, da sie ihnen in höchst übersichtlicher und sachgemässer Weise das Aufsuchen der zerstreuten Literatur erspart. *W. O.*

---

**Collection of papers contributed on te occasion of the celebration of Professor J. Sakurai's jubilee.** Reprinted form the Journ. of the coll. of science vol XXV. Tokyo 1908.

Das Interessanteste in diesem stattlichen Bande, welcher davon Zeugnis ablegt, dass die liebenswürdige Gewohnheit der Jubelbandwidmung sich von ihrer deutschen Heimat aus in die ganze Welt verbreitet hat, ist die vorausgeschickte biographische Skizze. Nach dieser erhielt Sakurai seine chemische Bildung unter Williamson im University College in London, und der fremde Gast hat so anregend auf den alten Professor, der längst keine eigenen Forschungen mehr publizierte, gewirkt, dass dieser ihn zu einer Experimentalarbeit über organische Metallderivate mit zweiwertigen Radikalen veranlasste, in welcher die grosse Originalität des Denkens jenes hervorragenden Theoretikers wieder einmal zutage trat. Zu Hause wurde Sakurai dann der Organisator des chemischen Unterrichts in seinem Vaterlande, wobei er der eben aufblühenden modernen physikalischen Chemie zu einer Zeit die aufmerksamste Würdigung hat widerfahren lassen, als sie in Europa noch um Raum und Licht zu kämpfen hatte. Solche Kämpfe blieben ihm seitens der dort tätigen wissenschaftlichen Autoritäten gleichfalls nicht erspart; er hat sie aber siegreich durchgefochten und sein Vaterland zu demjenigen Lande gemacht, in welchem schon der elementare Unterricht der Chemie moderner bewerkstelligt wird, als irgendwo sonst. Das ist der grosse Vorteil der Traditionslosigkeit, welchen ja bereits Goethe an Amerika rühmte. Denn da das Menschengeschlecht sich unverhältnismässig viel schneller, als irgendeine andere Spezies lebender Wesen entwickelt, d. h. seine Betätigung verändert, so hat es auch mehr „rudimentäre Organe" in jedem Sinne mit sich zu schleppen, als alle andern Lebewesen. Diese Überreste pflegt man „das bewährte Alte" zu nennen, und sie um so eifriger für heilig und oberhalb aller Kritik stehend zu erklären, je näher sie dem natürlichen Abstossungsprozess gekommen sind. Wo solche ältere Formen sich überhaupt nicht haben ausbilden können, wie bei Völkern, die neu in die Kultur eingetreten sind, da ist auch eine viel vollständigere Anpassung an die Forderung des Tages vorhanden, und so erscheint uns jene japanische Tatsache schliesslich nicht als ein Erfolg übernatürlicher Einsicht, sondern als etwas völlig naturgemässes. Dass er dieses Naturgemässe aber hat durchsetzen können, ist allerdings kein geringer Ruhmestitel Sakurais, namentlich wenn man bedenkt, dass er selbst in anderm Sinne erzogen worden war.

So nimmt es uns denn auch nicht wunder, dass die 18 Abhandlungen, die sich hier von Sakurais Fachgenossen zusammengetragen finden, ganz vorwiegend das Gebiet der allgemeinen und physikalischen Chemie behandeln. Es ist hier

nicht der Ort, auf den Inhalt der einzelnen Arbeiten einzugehen; es sei nur angeführt, dass Osaka über die Inversion des Rohrzuckers, Katayama über die Anomalie der starken Elektrolyte, Potdar über die Teilung des Silbers zwischen Zink und Blei (die Grundlage des bekannten Scheidungsverfahrens), Ikeda über die chemische Theorie der Lösung geschrieben hat. So begrüssen wir auf der andern Seite der Männererde Fachgenossen, die sich über ganz dieselben Dinge den Kopf zerbrechen, die auch unsere Arbeitstage füllen, und gewinnen von neuem eine lebhafte Empfindung für die vereinigende Kraft der Wissenschaft, die über alle Unterschiede der Rasse und der politischen Ambitionen hinaus geht. In solchem Sinne sei auch dem hochverdienten Jubilar aus den Spalten der Zeitschrift für physikalische Chemie ein herzliches Glückauf zugerufen. *W. O.*

---

**Vorlesungen über chemische Atomistik** von W. Hinrichsen. VIII + 192 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1908. Preis M. 7.— geb.

Die Vorlesungen, welche hier abgedruckt sind, hat der Verfasser wirklich gehalten, und so wird man auch das Buch mehr in solchem Sinne, denn als eigene Leistung zu beurteilen haben. Es bringt zunächst eine im wesentlichen befriedigende Darstellung der Entdeckung der stöchiometrischen Gesetze, wobei allerdings nicht genügend zwischen dem Gesetz der Verbindungsgewichte Richters und dem der konstanten Verhältnisse Prousts unterschieden wird; der letztere hatte, obwohl er später arbeitete, keine Ahnung vom Gesetz der Verbindungsgewichte. Derart finden sich noch einige andere Bedenklichkeiten; so hat Dalton gegen Gay-Lussac, soweit dem Berichterstatter bekannt ist, nicht den Einwand wegen der halben Atome bezüglich der Volumtheorie der Gase gemacht, sondern überhaupt die Gültigkeit des Gesetzes der rationalen Gasvolume angezweifelt und in Abrede gestellt.

Auch in den erkenntnistheoretischen Kapiteln bewegt sich der Verfasser nicht überall mit der wünschenswerten Sicherheit. Wieso die unhaltbare Idee des psychologischen Parallelismus die Energetik als Weltanschauung widerlegen soll (S. 193), ist unerfindlich und geht aus den a. a. O. gemachten Bemerkungen nicht einmal andeutungsweise hervor.

In den mehr dem Kenntnisgebiet des modernen Chemikers zuzurechnenden Teilen des Buches macht sich im Gegensatz hierzu eine anschauliche und lebhafte Darstellungsweise angenehm bemerkbar und wird dem Buche teilnehmende und dankbare Leser bei der chemischen Jugend sichern, die es, wenn alles gut geht, auf schwerere und weniger gewohnte Kost nicht nur vorbereiten, sondern auch begierig machen wird. *W. O.*

---

**Kleines physikalisch-chemisches Praktikum.** Einführungsübungen für den Gebrauch im chemischen Unterrichtslaboratorium von E. Rimbach. VIII + 149 S. Bonn, F. Cohen, 1909. Preis M. 4.—.

Dies Übungsbüchlein ist erst längere Zeit im Praktikum erprobt worden, ehe der Verfasser es der Allgemeinheit durch die Buchausgabe übergeben hat. Tatsächlich überzeugt sich der erfahrene Leser bald, dass es sich um ein Ergebnis andauernder Lehrarbeit und nicht um ein Schreibtischopus handelt, das seine Entstehung etwa dem Bedürfnis des Verlegers verdankt, auch so was in seinem Verlage zu haben. Der Verfasser bezeichnet sein Werk selbst als für den Zweck

geschrieben, nicht sowohl Physikochemiker auszubilden als dem allgemeinen Chemiker eine für seine Sonderarbeit genügende physikochemische Praxis zu verschaffen. Hierzu ist es vortrefflich geeignet; ja es entspricht bereits ein wenig höhern Anforderungen. Sehr nützlich sind die Zahlenbeispiele, die einerseits es dem Anfänger leicht machen, seine Beobachtungsergebnisse richtig zu verwerten, anderseits ein Bild von der durchschnittlichen Genauigkeit geben, die er anstreben soll, weil er sie erreichen kann.

So darf dieses Hilfsmittel, das überall Sachkenntnis und gesundes Urteil erkennen lässt, zur Einführung dringend empfohlen werden, zumal der Preis gar nicht hoch ist. *W. O.*

---

**Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften.** Quantitative Analyse von M. Dittrich. VIII + 166 S. Heidelberg, C. Winter, 1908. Preis M. 4.—.

Dies ist ein chemisches Kochbuch im guten Sinne, d. h. eine sehr gewissenhafte, auf genauer Kenntnis des Praktischen beruhende Beschreibung der quantitativen Analyse in der Weise von Fresenius. Soweit die Aufgabe gestellt ist, ist sie auch durchaus angemessen gelöst; der strenge Richter wird sogar gewahr, dass Ionenformeln angewendet sind und insofern den Forderungen der „Neuzeit" Rechnung getragen ist. Eine andere Frage freilich ist die, wieweit die eingehende Erlernung der analytischen Technik einen Bildungswert für den angehenden Naturforscher hat. Doch da diese Frage in dem Büchlein überhaupt nicht gestellt, vom Verfasser vielleicht nicht einmal als Frage empfunden worden ist, so soll sie auch hier nicht erörtert werden. *W. O.*

---

**Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie.** Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung von A. Skrabal. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz. XIII. 10.) Stuttgart, F. Enke, 1908.

Es wird hier eine mit der Katalyse in nahem Zusammenhange stehende, von ihr aber zurzeit noch methodisch zu trennende Gruppe von Erscheinungen behandelt, welche darin bestehen, dass ursprünglich reaktionsfremde Stoffe an einem chemischen Vorgange teilnehmen, der sich in ihrer Anwesenheit vollzieht, während sie ohne diesen Vorgang unverändert bleiben würden. Von den Katalysen unterscheiden sie sich dadurch, dass der reaktionsfremde Stoff tatsächlich verändert wird, so dass bestimmte Mengenverhältnisse zwischen den Vorgängen auftreten, während die Katalysen im Gegenteil durch die Unverhältnismässigkeit der Mengen gekennzeichnet sind. Insofern werden sich vielleicht manche, wenn auch wohl nicht alle Katalysen als Grenzfälle der induzierten Reaktionen herausstellen.

In seiner geschichtlichen Darstellung verfällt der Verfasser in den Fehler, die Äusserungen der ältern Forscher im Sinne der gegenwärtigen Kenntnisse zu interpretieren, wobei ihm natürlich die Idee kommt, jene hätten bereits alles getan. Es erscheint nicht erforderlich, die hieraus sich ergebenden Irrtümer im einzelnen zurechtzustellen, da doch die Tatsache besteht, dass jene grossen Forscher hier nicht vermocht hatten, eine wirksame Fortführung ihrer Gedanken zu erzielen, während dies ihnen mit ihren andern Gedanken im reichsten Masse gelungen ist. Es muss also noch irgend etwas gefehlt haben. Dies sind eben die modernen Begriffe der Energetik und der chemischen Kinetik.

Im übrigen ist das Schriftchen sehr lesenswert, indem es auf die auch nach der neulich erfolgten Wiederbelebung dieser Forschungen durch Luther (dem es nicht ausreichend gerecht wird) noch viel zu wenig beachteten Erscheinungen, die wesentlich neue Bausteine zu unsern Anschauungen von den chemischen Vorgängen liefern werden, von neuem die Aufmerksamkeit lenkt. *W. O.*

---

**Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen** von K. Brandt. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Ahrens und Herz. XIII. 3—9.) Stuttgart, F. Enke, 1908.

Der in der Überschrift genannte Vorgang hat sich als überaus wichtig für die Aufklärung der allgemeinen chemischen Verhältnisse der entsprechenden Stoffgruppen erwiesen. Die Ursache liegt darin, dass sich hier das Reduktionspotential, das bei chemischen Reduktionsmitteln gegeben und durch Änderung der Konzentration nur sehr wenig, durch Änderung der sauren oder basischen Reaktion nur sprungweise verschoben werden kann, ganz nach Bedarf auf jeden beliebigen Wert einstellen lässt. So hat sich denn auch bald die Technik dieses neuen Hilfsmittels bemächtigt, das noch den Vorzug besass, keine fremden Stoffe einzuführen, die unter mehr oder weniger grossen Schwierigkeiten wieder abzuscheiden waren, und die Erscheinungen haben weiterhin das Einzelstudium erfahren, das für eine erfolgreiche technische Durchführung viel mehr nötig ist, als für das Laboratoriumsexperiment.

Über alle diese Dinge findet sich in der vorliegenden Schrift eine übersichtliche Zusammenstellung, die allen Interessenten willkommen sein und ihnen die Arbeit erleichtern wird. *W. O.*

---

**Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen.** II. von J. Schmidt. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz. XIII. 11—12.) Stuttgart, F. Enke, 1908.

Die Ausgiebigkeit der im Titel genannten Reaktion ist so gross, dass der Verfasser seine vor drei Jahren erschienene Zusammenfassung bereits wieder durch ein Doppelheft ergänzen muss. Es ist im Charakter jener Arbeit und der üblichen zusammenfassenden Arbeiten überhaupt, die gegenwärtig in der Chemie eine so nützliche Rolle spielen, gehalten und bedarf daher keiner besonderen Schilderung. *W. O*

---

**Chemische Kristallographie.** Zweiter Teil. Die organischen Oxo- und Sulfosalze von P. Groth. VI + 914 S. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1908. Preis geb. M. 32.—.

Bei Gelegenheit der Anzeige des ersten Bandes dieses Fundamental- und Monumentalwerkes ist bereits auf seine hohe Bedeutung gebührend hingewiesen worden. Da es zurzeit noch an der Kenntnis etwaiger allgemeiner Gesetze fehlt, welche die Kristallform in eine eindeutige und exakte Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung oder zu irgendwelchen andern grundlegenden Werten an chemischen Verbindungen bringen, so ist das sorgfältig ausgearbeitete, methodisch aufgestellte Verzeichnis die einzig mögliche Form der wissenschaftlichen Darstellung, und der Verfasser verfügt bekanntlich in seltenem Masse über die be-

sondern persönlichen Eigenschaften, um eine solche Aufgabe zu lösen. Dabei ist es ihm sogar gelungen, durch überall eingestreute kleine sachliche Bemerkungen die Benutzung seines Handbuches interessant und genussreich zu gestalten.

Es besteht kein Zweifel, dass eine jede chemische oder mineralogische Bibliothek ohne den „Grossen Groth" unvollständig ist. *W. O.*

---

**Die Methoden der organischen Chemie,** ein Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium, herausgegeben unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen von Th. Weyl. Erste Lieferung: Simonis, Elementaranalyse; Dennstedt, vereinfachte Elementaranalyse; Simonis, Bestimmung des Molekulargewichtes. 112 S. Leipzig, G. Thieme, 1908. Preis M. 3.—.

Man muss dem Herausgeber zugestehen, dass trotz der vorhandenen Literatur über den Gegenstand die Bearbeitung eines neuen Werkes nicht überflüssig erscheint. Was dem Berichterstatter an den vorhandenen Büchern gefehlt hat, ist die gebührende Hervorhebung des Allgemeinen und Grundsätzlichen. Man darf nicht sagen, dass das nicht in ein für die Praxis geschriebenes Buch hineingehörte; es gehört schon deshalb hinein, weil es gestattet, die nötigen Anweisungen viel kürzer zu geben, weil ja die Grundsätze, nach denen die Einzelheiten zu gestalten sind, vorher klar gelegt worden sind.

Soweit die vorliegende erste Lieferung dies zu beurteilen gestattet, hat dieser wesentliche Gesichtspunkt bei der Planung des Werkes ausreichende Berücksichtigung gefunden. Die Angaben und Beschreibungen sind sachgemäss; angestellte Stichproben haben keine Beanstandung ergeben. Ein guter Teil der Figuren ist nach photographischen Aufnahmen der Apparate hergestellt, was gewisse Vorteile bietet, wenn auch die Bilder nicht so klar werden wie perspektivisch richtige Umrisszeichnungen, die gleichfalls viel Verwendung finden. Als merkwürdiges Zeichen dafür, wie lange sich Unzweckmässiges vermöge des Trägheitsgesetzes erhalten kann, ist der unvernünftige Aufbau des Dampfdichteapparates nach V. Meyer zu erwähnen, der S. 92 immer noch mit Wasserwanne und Sammelröhre, statt mit der Gasbürette dargestellt ist. Die alte Anordnung erfordert nicht nur einen unbequem hohen Aufbau, sondern bedingt auch gelegentlich die Gefahr des Zurücksteigens, sowie einen kleinen Messungsfehler wegen des kapillaren Widerstandes, die alle durch die Bürette vermieden werden. Aber der Instinkt für das experimentell Vollkommenere ist im allgemeinen noch sehr wenig verbreitet.

Gelegentlich der spätern Lieferungen wird auf das Werk zurückzukommen sein. *W. O.*

---

**Cristallographie. Déformation des corps cristallisés, gruppements, polymorphisme, isomorphisme** par F. Wallerant. III + 523 S. Paris, Ch. Béranger, 1909.

Dies ist durchaus nicht ein gewöhnliches Lehrbuch der Kristallographie und auch kein Lehrbuch des gewöhnlichen französischen Typus. Statt die Doktrin als völlig abgerundetes und weiterer Entwicklung nicht bedürftiges System vorzutragen, legt der Verfasser ein ganz besonderes Gewicht darauf, vorhandene Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten der bisher gebildeten Begriffe aufzuweisen; er geht selbst hierin nach der Meinung des Berichterstatters ein Stückchen weiter,

als nötig wäre, d. h. er wäre der Mann dazu, durch eine etwas tiefergehende begriffliche Bearbeitung der hervorgehobenen Probleme die angetroffenen Schwierigkeiten aufzulösen.

Nach einer Einleitung über die Struktur der kristallisierten Körper, über die Meroedrie und die angenäherte Symmetrie behandelt der Verfasser zunächst die homogene Deformation in einem theoretischen und einem empirischen Kapitel, worauf eines über die Konstitution der kristallisierten Körper folgt. Der folgende Teil beschäftigt sich mit den kristallinischen Gittern oder Gruppen (allgemeine Einleitung, vollkommene oder unvollkommene Gruppen). Der dritte Teil behandelt die scheinbare Symmetrie. Dann folgt ein langes Buch über Polymorphismus, in welchem auch die flüssigen Kristalle behandelt werden; weiter folgt eins über den Isomorphismus, das einen eingehenden Bericht über die Forschungen Roozebooms und seiner Schule bringt, und ein Buch über das Zusammensein verschiedenartiger Kristalle macht den Beschluss.

Somit hat man es mehr mit einem Ergänzungsbande zu den vorhandenen ausführlichen Lehrbüchern der Kristallographie, als mit einem solchen selbst zu tun; jedenfalls wird die Kenntnis der üblichen Lehre überall vorausgesetzt. Die hier behandelten Gegenstände sind die, durch welche die ein wenig unfruchtbar gewordene Wissenschaft der Kristallographie eine neue Jugend erhoffen darf.

Erfahrungsgemäss trägt eine derartige systematische Aufstellung der vorhandenen Ansätze und Schwierigkeiten am besten dazu bei, das Wachstum der Wissenschaft zu beschleunigen. Hoffen wir, dass dies auch der Ruhm des vorliegenden Werkes sein wird. *W. O.*

---

**Anleitung zur chemischen Analyse** nebst einem Anhange: quantitative Übungen von F. Rüdorff. Zwölfte, verbesserte Auflage, herausgegeben von A. Krause. Berlin, W. Müller, 1908. Preis 60 Pf.

Die Anleitung geht so weit in Einzelheiten ein, dass sie beinahe für den Selbstunterricht verwendbar ist; jedenfalls reduziert sie die Arbeit des Assistenten in wünschenswerter Weise. Das moderne Ionengewand, in dem sie sich hier vorfindet, verdankt sie zweifellos dem Herausgeber, da der verstorbene verdiente Verfasser von diesem Fortschritte der Wissenschaft bekanntlich nicht viel hat wissen wollen. Es ist bemerkenswert, dass das Bedürfnis nach dieser neuern Form sich bereits so imperativ geltend macht, dass auch die hochkonservativen Kreise sich ihm gefügt haben. Nicht Kunst und Wissenschaft allein: Geduld muss bei dem Werke sein. *W. O.*

---

**Einleitung in das Studium der physikalischen Chemie** von William Ramsay. Deutsch von M. Joklé. 83 S. Leipzig, J. A. Barth, 1908. Preis M. 1.60.

Es handelt sich hier um die deutsche Ausgabe der allgemeinen Einleitung, welche Ramsay seinerzeit dem von ihm herausgegebenen Sammelwerk über physikalische Chemie vorausgeschickt hatte. Sie stellt die geschichtliche Entwicklung der allgemeinen Begriffe in der Chemie in der wohlbekannten verständigen Weise des berühmten Verfassers dar, und vermutlich würde die deutsche Ausgabe eine weitere Verbreitung finden, wenn dieser Umstand und die elementare Weise des Vortrages im Titel deutlicher zum Ausdruck gekommen wäre. Die Darstellung führt bis zur Schwelle der neuern Entwicklung, deren erste Anfänge noch erwähnt werden. *W. O.*

---

# Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen.

## Das Gleichgewicht $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$ und die Reaktion $HCN + 2H_2 = CH_3NH_2$.

Von

**H. G. Denham.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 11. 09.)

Obgleich der Vorgang der Auflösung einer festen Phase die Aufmerksamkeit vieler Forscher[1]) auf sich gelenkt hat, hat der Gegenstand erst in jüngster Zeit durch Noyes und Whitney[2]) eine regelrechte mathematische Behandlung erfahren, und deren Schlussfolgerungen wurden in vortrefflicher Weise durch den Versuch bestätigt. Wildermann[3]), Bruner und Tolloczko[4]) und Drucker[5]) haben zu unsern Kenntnissen über diesen Gegenstand beigetragen. Neuerdings hat Nernst[6]) eine allgemeinere Theorie aufgestellt, die sich auf die heterogenen Reaktionen mit bestimmten Beschränkungen bezieht. Nach diesem Autor befindet sich in Berührung mit dem festen Stoff eine ruhende, aber nicht unendlich dünne Schicht. An der Grenzfläche besteht immer ein Zustand der Sättigung, und die Konzentration nimmt stetig von hier aus ab, bis sie den Wert annimmt, der der Flüssigkeitsmasse zukommt. Daher findet kein plötzlicher, sondern ein stetiger Konzentrationsfall in der Grenzschicht, welche die ruhende Schicht von der bewegten Flüssigkeit trennt, statt. Hiernach wird „die Auflösungsgeschwindigkeit des Kristalles lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des an der Grenzschicht in

---

[1]) De la Rive, Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830); Guldberg und Waage Unters. über die chem. Affin., (1864) Ostwalds Klassiker **104**; Boguski, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1442, 1599, 1646 (1876); Spring, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 209 (1887) und **2**, 13 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[3]) Report of British Assoc. 1896; Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 348 (1899); Phil. Mag., Juli 1901, 50; Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 445 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 283 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 314 (1901); **35**, 23 (1903); **56**, 58 (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 173 und 693 (1901).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

der gesättigten Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein bedingt". Die mathematische Gleichung, die diesen Ansichten Ausdruck verleiht, ist von der gleichen Gestalt, wie die Noyes-Whitneysche:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C-c}; \quad (1)$$

hierin bedeutet $C$ die Konzentration der mit dem festen Stoffe in Berührung stehenden gesättigten Schicht und $c$ die Konzentration in der übrigen bewegten Masse der Lösung zur Zeit $t$. Die Konstante $K$ kann berechnet werden aus der Oberflächengrösse $O$ der festen Phase, der Diffusionskonstante $D$ der diffundierenden Substanz, der Dicke $\delta$ der an dem festen Stoffe haftenden Schicht und dem Volumen $W$ der Lösung. Es ist:

$$K = \frac{OD}{\delta W}. \quad (2)$$

E. Brunner[1]) hat diese Folgerungen nicht nur für den einfachen Auflösungsvorgang (z. B. Benzoesäure in Wasser), sondern auch für solche chemische Vorgänge wie die Auflösung von Magnesia und Marmor in Säure geprüft. Die Arbeit von Brunner[1]) über die elektrolytische Reduktion von Jod an der Kathode, von Nernst und Merriam[2]) über Reststromuntersuchungen und von Sackur[3]) über die anodische Auflösung von Wasserstoff sind ebenfalls zu erwähnen. In allen diesen Fällen ist angenommen worden, dass die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges sehr gross ist im Vergleich mit derjenigen der Diffusion, und dies trifft in der Tat für die Mehrzahl der Fälle zu, obgleich diese Annahme für die Auflösung von Arsenik[4]) oder für die Hydrolyse[5]) von in Wasser suspendierten Estern nicht mehr gilt.

Neuerdings ist von Wildermann[6]) eine Abhandlung veröffentlicht worden, welche die Nernstsche Diffusionstheorie einer Kritik unterwirft und experimentelles Beweismaterial zu ihrer Widerlegung herbeizuschaffen meint. Es würde aber noch vieler weiterer Versuche bedürfen, bevor eine durch die experimentelle Arbeit zahlreicher unabhängiger Forscher so gut gestützte Theorie aufgegeben werden könnte.

Obgleich ein Diffusionsprozess es unter bestimmten, meist erfüllten Voraussetzungen notwendig macht, dass die Kinetik der Reaktion der mono-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904); **51**, 95 und 494 (1905); **56**, 321 (1906); **58**, 1 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 641 (1906).

[4]) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 494 (1905).

[5]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 235 (1899).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 445 (1909).

molekularen Gleichung folgt, ist die Umkehrung dieses Satzes keineswegs richtig. Um feststellen zu können, dass eine Reaktion tatsächlich ein Diffusionsprozess ist, müssen die folgenden Kriterien erfüllt sein:

1. Die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Diffusionskoeffizienten, wie sie durch Gleichung (2) $K = \frac{OD}{\delta W}$ gegeben wird, muss gültig sein, und aus der Kenntnis dieser Grössen sollte es mögsein, $K$ zu berechnen.

2. Alles, was die Viskosität der Lösung beeinflusst, muss notwendigerweise die Diffusionsgeschwindigkeit und daher $K$ ändern.

3. Die Rührgeschwindigkeit muss einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben.

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion muss von der Grössenordnung von 1·28 für 10° Temperaturerhöhung sein. Es sind jedoch in neuerer Zeit auch einige Fälle von homogenen Reaktionen (Trautz, Wedekind) mit auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten gefunden worden.

Die drei letzten Methoden sind alle benutzt worden, um einen Beweis für den Anteil zu erbringen, den die Diffusion an verschiedenen Reaktionen nimmt, obgleich hier bemerkt sein möge, dass die letzten zwei Methoden die bei weitem verlässlichsten sind.

Es sind mehrere Fälle von unzweifelhafter heterogener Katalyse, die den Folgerungen Nernsts streng gehorchen, untersucht worden. Teletow[1]) hat gezeigt, dass die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch die katalytische Wirkung von platiniertem Platin der Nernstschen Diffusionstheorie streng folgt, indem sie der Formel für monomolekulare Reaktionen gehorcht, eine Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit zeigt, wenn das Lösungsmittel durch Zusatz von Alkohol oder Zucker zäher gemacht wird, und schliesslich, indem sie einen Temperaturkoeffizienten von 1·28 für 10° zeigt.

Ernst[2]) hat ähnliche Resultate erzielt, als er kolloidales Platin zur Katalyse der Reaktion $H_2 + O \rightarrow H_2O$ verwendete, während Jablczynski[3]) interessante Resultate bei der katalytischen Beschleunigung der Reaktion:

$$Cr'' + H' \rightarrow Cr''' + H$$

durch platiniertes Platin erhielt.

Noch mehrere andere Fälle sind bekannt, in denen platiniertes

[1]) Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Dissertation Heidelberg (1906); siehe auch Bredig und Teletow, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 581 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 448 (1901).

[3]) Dissertation: Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen, Freiburg i. Schw. 1908 und Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 748 (1908).

Platin die Oxydation eines Ions von niedriger Wertigkeit zu einem solchen von höherer Wertigkeit beschleunigt, wie auch die Reduktion von hochwertigen Ionen zu Ionen von niedrigerer Wertigkeit.

Chilesotti[1]) beobachtete die reduzierende Wirkung von Wasserstoff auf Molybdänsäure in Gegenwart von platiniertem Platin, Manchot und Herzog[2]) die beschleunigende Wirkung von Platin auf die Reaktion:

$$[Co(CN)_6]'''' + H \rightarrow [Co(CN)_6]''' + H,$$

Oberer[3]) die vermehrte Sauerstoffentwicklung aus einer Lösung von Kobaltisulfat, sobald ein Stück platiniertes Platin zugegen war. Baur und Glässner[4]) haben bemerkt, dass platinierte Platinelektroden eine geringe Sauerstoffentwicklung aus Cerisalzlösungen verursachen. Das Thalloion hat sich nach Spencer und Abegg[5]) als durch Sauerstoff von Atmosphärendruck oxydierbar erwiesen, obgleich nur bis zu 1 bis 2%. Sie haben die Neigung des Thalliiones in Thalloion überzugehen, in Volt $e$ gemessen und haben für eine Lösung des Nitrates gefunden:

$$e_{Tl''' \rightarrow Tl'} = 1{\cdot}199 + 0{\cdot}029 \log \frac{i}{o},$$

wo $i$ und $o$ die Konzentration des Thalli-, resp. des Thallosalzes bedeuten. „Die Oxydationskraft des Sauerstoffes gegen Wasserstoff liegt dem $Tl''' \rightarrow Tl'$-Potential (1·19) für Nitrat sehr nahe; die Oxydation einer Thallonitratlösung durch Sauerstoff führt daher zu einem Gleichgewicht; die Einwirkung vollzieht sich aber nur bei Gegenwart eines anodisch polarisierten platinierten Platinbleches als Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit."

Die katalytische Wirkung von Platin bei der Oxydation von $Ti^{III}$ zu $Ti^{IV}$ ist neuerdings von Diethelm[6]) beobachtet worden, denn er findet es wegen der Beschleunigung der Reaktion:

$$Ti^{III} + H \rightarrow Ti^{IV} + H$$

infolge der Wirkung der platinierten Platinkathode unmöglich, an einer solchen $Ti^{IV}$ quantitativ zu $Ti^{III}$ zu reduzieren.

Es sind noch andere Fälle bekannt, in denen die freiwillige Umwandlung einer niedrigwertigen Oxydationsstufe in eine höhere von einer Wasserstoffentwicklung begleitet ist, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch diese durch das oben erwähnte Mittel katalytisch beschleunigt

[1]) Gazz. Chim. ital. **33**, 349; Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 146 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1742 (1900).

[3]) Beiträge zur Kenntnis des Kobaltisulfates, Dissertation, Zürich (1903), S. 53.

[4]) Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 534 (1903).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 379 (1905).

[6]) Dissertation: Die elektrolytische Reduktion von Titanisulfatlösungen, S. 117. Diethelm und Foerster, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 129 (1908).

werden. Von diesen seien erwähnt: Vanadiumdichlorid[1]), Vanadosulfat[2]), Wolframdichlorid und -dibromid[3]) und Urantrichlorid[4]).

Auf Anregung von Prof. Bredig habe ich den katalytischen Einfluss von platiniertem Platin auf die Reaktion:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$$

untersucht[5]).

**Die Herstellung der Titanosulfatlösung.**

Die Lösung wurde durch elektrolytische Reduktion aus Titanisulfat nach Diethelm hergestellt. Das Ausgangsmaterial bestand aus Kahlbaums Titansäurehydrat. Die erforderliche Menge davon wurde in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gemäss dem von Diethelm beschriebenen Verfahren. Vor der Reduktion war die Lösung in der Regel ca. 0·25-molar in bezug auf Titan und enthielt 0·5-Mol. $H_2SO_4$ im Liter. Die benutzte Reduktionszelle ist in Fig. 1 abgebildet. Letztere zeigt nicht nur die Zelle, sondern erklärt auch die Methode, von welcher Gebrauch gemacht wurde, um die reduzierte Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre zu halten.

Die Bürette $B$ ist dieselbe, die auf der rechten Seite in Fig. 2 zu sehen ist, und dient später dazu, die erforderliche Menge der Lösung in das Reaktionsgefäss einzuführen. Die Reduktionszelle $C$, von ungefähr 800 ccm Fassungsraum, war mit einer amalgamierten Kupferdrahtnetzkathode, von 9·5 cm Durchmesser und 7·5 cm Höhe, versehen. Die Platinanode $E$ befand sich in einem Pukallschen Tonzylinder; zwei Röhren gestatteten das Durchleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes durch die Flüssigkeit, um Sauerstoff auszuschliessen und die Rührung zu befördern. Die ganze Zelle wurde durch einen Quecksilberverschluss luftdicht gehalten. Die Reduktion wurde mit einer Stromdichte von ungefähr 1 Amp. pro 1 qdm und bei einer Temperatur von 50 bis 55° ausgeführt. Unter diesen Bedingungen war es möglich, 700 ccm 0·25-norm. Titanisulfat in drei Stunden vollkommen zu reduzieren. Die Vollendung der Reduktion wird durch das Auftreten einer leuchtend blauvioletten Farbe der Lösung angezeigt. Durch Anlegen der Pumpe $H$ und ange-

[1]) Abeggs Handbuch, Bd. III, 3, 704; Piccini und Marino, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 55 (1902).

[2]) Rutter, Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 230 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 375 (1907).

[3]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. III, 642.

[4]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. III, 687.

[5]) Wir nennen hier, entsprechend der älteren Nomenklatur und noch abweichend von dem soeben erschienenen Abeggs Handbuch Bd. III (2) das $Ti^{III}$ Titano- und das $Ti^{IV}$ Titani-Stufe.

messene Stellung der Hähne $S$ und $P$ war es möglich, die reduzierte Lösung in die Flasche $A$ überzuführen, ohne sie der Gefahr einer Oxydation durch den Luftsauerstoff auszusetzen.

Der Wasserstoff für sämtliche Versuche wurde aus arsenfreiem

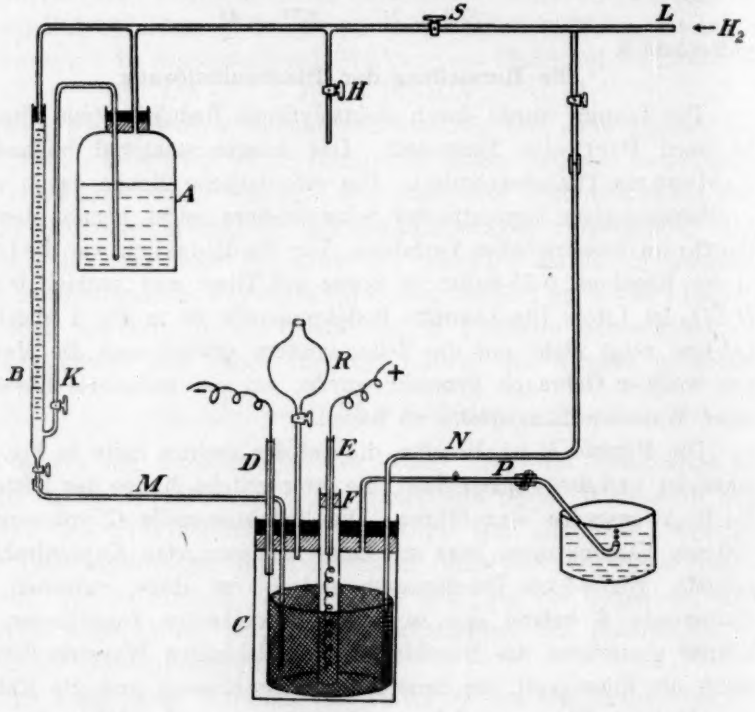



Fig. 1.

Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Zur Reinigung wurde er durch eine alkalische Permanganatlösung, ein U-Rohr, das mit konzentrierter $AgNO_3$-Lösung getränkte Glaswolle enthielt, dann durch alkalische Hydrosulfitlösung und schliesslich durch konzentrierte $KOH$-Lösung geleitet. Alle Verbindungen hinter der Hydrosulfitwaschflasche waren entweder durch Zusammenschmelzen hergestellt oder durch Quecksilberverschlüsse geschützt. Der so gewonnene Wasserstoff wurde mittels der Marshschen Probe untersucht und erwies sich als durchaus arsenfrei. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit im Hinblick auf die spätere Arbeit mit platiniertem Platin, das gegen Arsenwasserstoff äusserst empfindlich ist.

### Die Analysenmethode.

Um den prozentischen Betrag der Reduktion ermitteln zu können, ist die Kenntnis des gesamten und des in der dreiwertigen Form vor-

handenen Titans notwendig. Das gesamte Titan wurde gravimetrisch nach der von Diethelm[1]) beschriebenen Methode bestimmt, nachdem das Salz durch Salpetersäure oxydiert worden war. Die Methode erwies sich als durchaus befriedigend.

Die Menge des vorhandenen Titanosalzes wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat und $^1/_{10}$-norm. Ferroammoniumsulfat bestimmt. Diese beiden Lösungen wurden mit ausgekochtem und in einer $CO_2$-Atmosphäre abgekühltem Wasser bereitet und wurden so aufbewahrt, dass sie sich immer in einer Kohlensäureatmosphäre befanden. Diese Vorsichtsmassregeln waren notwendig, da gelöster Sauerstoff Titano- zu Titanisalz zu oxydieren vermag. Das Verfahren bei einer Titration bestand darin, dass man zunächst ein Kölbchen mit Kohlensäure füllte, dann ungefähr 100 ccm 3-norm. (sauerstofffreie) Schwefelsäure einfliessen liess und darauf die gewünschte Menge Titanosulfatlösung aus der in Fig. 1 auf der linken Seite dargestellten Bürette einbrachte. In dieses Kölbchen liess man rasch einen Überschuss von Permanganatlösung einfliessen. Dann wurde durch Ferroammoniumsulfatlösung entfärbt und schliesslich die erforderliche Menge Permanganat zugefügt, bis die gewöhnliche Rosafärbung auftrat. Bei den Versuchen mit Titanochlorid wurde eine beträchtliche Menge Manganosulfat zugefügt, um der Oxydation der vorhandenen Salzsäure zu Chlor vorzubeugen.

Um die vorhandene überschüssige Säure in der Titanosulfatlösung zu bestimmen, wurde Normalnatriumcarbonatlösung verwendet. Die Titanolösung wurde zunächst mit Hilfe eines Luftstromes zu Titanilösung oxydiert und dann titriert, wobei zur Erkennung des Endpunktes wie bei Diethelm Kongopapier diente. Natürlich wird das Titan gefällt, und der Carbonattiter muss deshalb für die mit dem Titan ursprünglich verbunden gewesene Säure korrigiert werden.

**Analytische Ergebnisse.**

Tabelle 1.

| Präparate | g-Mol. $Ti/l$ Gewichtsanalyt. bestimmt | Wasserstoffmenge, die 1 ccm vollst. reduz. Lösung äquivalent ist, in ccm bei 1 Atm. und 0°. | g-Mol. $Ti^{III}/l$ (Massanalyt. bestimmt) | % reduziert | Übersch. Säure g-Mol./$l$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *A* | 0·2600 | 2·912 | 0·257 | 98·9 | 0·565 |
| *B* | 0·2634 | 2·950 | 0·2606 | 98·9 | 0·725 |
| *C* | 0·2634 | 2·950 | 0·2634 | 100·0 | 0·657 |
| *D* | 0·2555 | 2·863 | 0·2553 | 99·9 | 0·560 |
| *E* | 0·2470 | 2·768 | 0·2470 | 100·0 | 0·657 |

[1]) Loc. cit.

In der obigen Tabelle war das Titansalz das Sulfat, mit Ausnahme des Präparates *D*. Dieses war das Chlorid, und die überschüssige Säure war in diesem Falle selbstverständlich Salzsäure.

### Das Platin und das Platinieren.

Von der von Teletow[1]) und Jablczynski[2]) benutzten Methode sind wir abgewichen. Als Katalysator benutzten sie ein Stück von platiniertem Platinblech, und um die erforderliche Rührung zu bewirken, verwendeten sie einen Glasrührer. Gegen diese Methode kann eingewendet werden: erstens die Gefahr geringer Änderungen der relativen Entfernung zwischen dem Platinblech und dem Rührer mit der sich daraus ergebenden Beeinflussung der Dicke der Reaktionsschicht, und zweitens die verhältnismässig kleine Oberfläche pro Gramm Platin. Ich habe daher für alle meine Versuche zwei drehbare Platindrahtnetzzylinder benutzt. Diese bestanden aus dem von Heraeus gelieferten sogenannten „reinen Platin", da bereits Teletow[3]) bewiesen hat, dass man die katalytische Wirkung iridiumfreien Platins viel weniger in der Gewalt hat, als diejenige des sogenannten „reinen" Platins, welches noch geringe Mengen Iridium enthält. Die Zylinder, die eine Höhe von 4 cm und einen Durchmesser von 3 cm hatten, waren oben und unten durch Platinringe und radiale Glasstäbe gestützt, wie in Fig. 2 ersichtlich. Diese Zylinder besitzen eine Drahtstärke von 0·12 mm, und das Gewebe hat ca. 250 Maschen pro qcm. Ein Schluss auf die Wirksamkeit des Rührens mit diesen Zylindern lässt sich aus der Tatsache ziehen, dass bei 400 Umdrehungen pro Minute ein Quecksilbertropfen von ca. 1 cm Durchmesser kräftig auf dem Boden des Reaktionskölbchens herumgetrieben wurde.

Vor dem Platinieren wurden die Zylinder 15 Minuten lang in konzentrierter $H_2SO_4$ auf 200° erhitzt. Die Flüssigkeit, mit der sie platiniert wurden, war 1%ig in bezug auf Platinchlorid (wie vorher nicht iridiumfrei) und enthielt 1 ccm Ameisensäure auf 100 ccm Lösung. Als Elektrizitätsquelle dienten zwei Akkumulatoren. Nach dem Platinieren wurden die Zylinder immer 10 Minuten lang kathodisch polarisiert und 15 Minuten lang in konzentrierter $H_2SO_4$ auf 200° erhitzt.

Die Wirkungen wiederholten Platinierens stimmen mit den schon von Teletow[3]) gemachten Beobachtungen überein, dass bei mehrfachem Platinieren die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion bis zu einem

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

gewissen Maximum stetig zunimmt, dass aber, wenn dieses Maximum einmal erreicht ist, weiteres Platinieren wirkungslos bleibt.

Mit Hilfe eines „Normalversuches", in welchem 15 ccm der $Ti^{III}$- oder 10 ccm der $Ti^{IV}$-Lösung und 275 ccm norm. $H_2SO_4$ verwendet wurden, war es möglich, eine angemessene Kontrolle der Zylinder durchzuführen. Ein solcher Bezugsversuch wurde z. B. angestellt, bevor und nachdem jeder einzelne Abschnitt der Arbeit unternommen wurde. Falls die in dem Normalversuch gefundene Konstante $k$ sich aus irgend einem Grunde verändert hatte, wurde der Zylinder frisch platiniert und die Messung wiederholt. Nur bei Durchführung einer derartigen Kontrolle kann man sicher sein, dass die beobachteten Unterschiede nicht auf geringen Änderungen der Platinoberfläche beruhen.

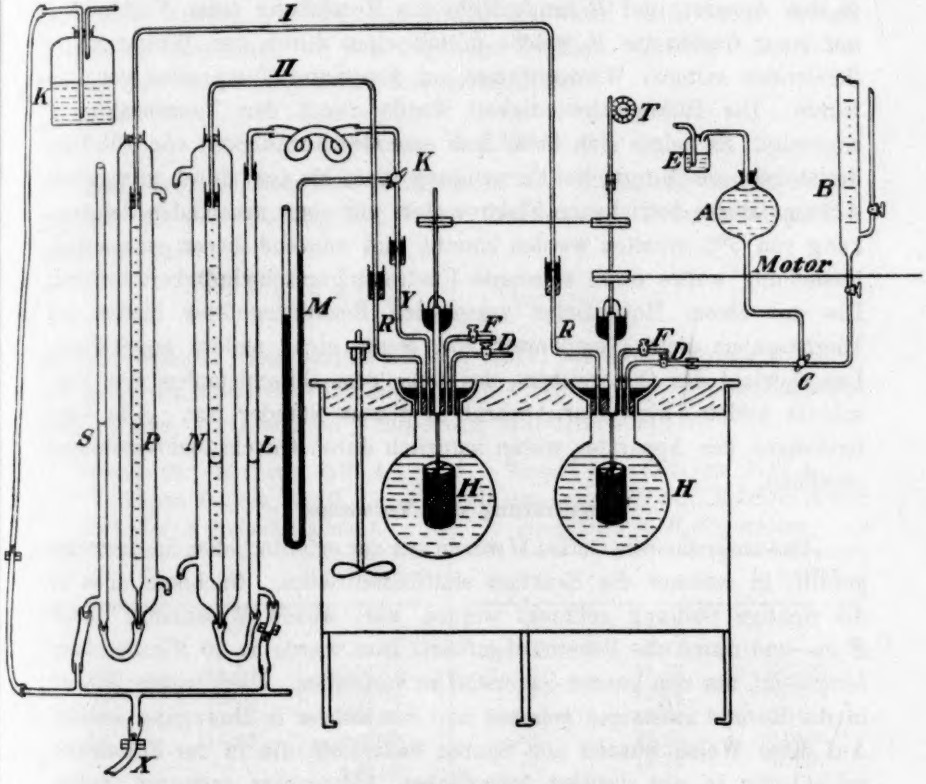



Fig. 2.

**Apparat.**

Der eigentliche Reaktionsapparat bestand aus einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit flachem Boden und weitem Hals. Der Apparat,

in dem der grössere Teil der Arbeit ausgeführt wurde, ist in Fig. 2 bildlich dargestellt und mit I bezeichnet. Der mit II bezeichnete wurde benutzt, um die Geschwindigkeit der Reaktion unter vermindertem Druck zu bestimmen und wird in seinen Einzelheiten in dem betreffenden Teil der Arbeit beschrieben werden. Das kapillare Rohr *D* diente zum Einführen der $Ti^{III}$-Lösung aus der Bürette *B* (siehe auch Fig. 1); *C* war ein Dreiweghahn zur Verbindung mit einem Reservoir *A*, das sauerstofffreies Wasser enthielt. Dieses war gegen den Sauerstoff der Luft durch eine Waschflasche *E* mit Natriumhydrosulfit geschützt. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte man jede gewünschte Lösung aus der Bürette *B* in das Reaktionsgefäss *H* überführen, ohne sie der Luft auszusetzen. Die Kapillare *F* gestattete das Einführen von Wasserstoff in den Apparat, und *R* ermöglichte die Herstellung einer Verbindung mit einer Gasbürette *P*, welche mittels eines durch den Wassermantel fliessenden stetigen Wasserstromes auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde durch den Tourenzähler *T* angezeigt. Es zeigte sich bald, dass eine Geschwindigkeit von 400 Umdrehungen pro Minute bei Verwendung eines kleinen, durch vier grosse Akkumulatoren betriebenen Elektromotors mit einer maximalen Schwankung von 5% erhalten werden konnte, und während dieser ganzen Untersuchung wurde diese konstante Umdrehungsgeschwindigkeit benutzt. Die mit einem Holzständer versehenen Reaktionsgefässe hielten im Thermostaten dicht (Temperatur 25°, wenn nicht anders angegeben). Das Gewicht des Quecksilbers, das über dem Gummistopfen den Verschluss bildete, hielt den Apparat in diesem Ständer fest. Alle Verbindungen des Apparates waren natürlich durch Quecksilberverschlüsse geschützt.

### Ausführung der Versuche.

Das ausgedämpfte Gefäss *H* wurde mit der erforderlichen Säuremenge gefüllt, in welcher die Reaktion stattfinden sollte. Nachdem alles in die richtige Stellung gebracht worden war, wurde Wasserstoff durch *F* zu- und durch die Bürette abgeführt. Dies wurde so 20 Minuten lang fortgesetzt, um den ganzen Sauerstoff zu vertreiben. Dann wurde Wasser in die Bürette aufsteigen gelassen und der Rührer in Bewegung gesetzt. Auf diese Weise wurden alle Spuren Sauerstoff, die in der Flüssigkeit gelöst oder in der darüber befindlichen Atmosphäre enthalten waren, entfernt, bevor die Einführung der Titanolösung erfolgte. Sobald sich das Gasvolumen in der Bürette als vollkommen konstant erwies, d. h. sobald der gesamte eventuell noch vorhandene Sauerstoff reduziert worden war, wurde die nötige Menge $Ti^{III}$-Lösung durch *D* einfliessen

gelassen und durch Handhabung des Dreiweghahnes $C$ mit Hilfe einer sehr kleinen Menge Wasser (ca. 0·30 ccm) hineingespült. Das Wasserniveau in der Gasbürette wurde dann eingestellt, darauf die erforderlichen Ablesungen gemacht und der Versuch in Gang gesetzt. Sobald eine Gasbürettenablesung vorgenommen worden war, wurde die Temperatur $\theta$ des Gasbürettenmantels und die Tourenzahl festgestellt. Da die Versuche gewöhnlich erst nach 8 bis 10 Stunden ihr Ende erreichten, wurden sie die Nacht über gehen gelassen, wobei natürlich für Änderungen der Temperatur und des Barometerdruckes an dem Endwert die notwendigen Korrekturen angebracht wurden.

Bei einigen Versuchen ist der Endwert nicht direkt bestimmt, sondern aus vorhergehenden Versuchen unter gleichen Bedingungen berechnet worden. Solche berechnete Endwerte sind durch eckige Klammern bezeichnet. In den folgenden Tabellen bedeutet $\theta$ die Temperatur der Gasbürette, $b$ den Barometerdruck.

### Die Ordnung der Reaktion.

Entsprechend den Erläuterungen in der Einleitung wurde zuerst geprüft, ob der Vorgang sog. erster Ordnung ist, d. h. der logarithmischen Gleichung:

$$0{\cdot}4343\,k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{V - v_1}{V - v_2}$$

gemäss verläuft. [Hier beziehen sich $t_1$ und $t_2$ auf die Zeiten, zu welchen die entsprechenden Gasvolumina $v_1$ und $v_2$ sind. $V$ ist das beobachtete Endvolumen, korrigiert für Temperatur und Druck[1]).]

Versuch 23. 15·12 ccm $Ti^{III}$ $A$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ dreimal platiniert.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 0·72 | — |
| 37 | 10·97 | — |
| 52 | 14·40 | 0·0115 |
| 62 | 15·88 | 0·0110 |
| 72 | 17·10 | 0·0110 |
| 87 | 18·32 | 0·0106 |
| | | **0·0110** |

$V$ = 21·38 ccm
$\theta$ = 9°
$b$ = 761 mm

Versuch 29. 15·21 ccm $Ti^{III}$ $A$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ wie gewöhnlich in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 2·54 | — |
| 22 | 7·47 | — |
| 36 | 11·47 | 0·0105 |
| 43 | 13·01 | 0·0104 |
| 53 | 14·81 | 0·0105 |
| 63 | 16·24 | 0·0105 |
| 76 | 17·72 | 0·0107 |
| | | **0·0105** |

$V$ = 21·42 ccm
$\theta$ = 8°
$b$ = 761·5 mm

[1]) Vgl. Jablczynski, Dissertation, Freiburg i. Schw. 1908, S. 24.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|

Versuch 25. 15·08 ccm $Ti^{III}$ *A*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* 15′ lang in konz. $H_2SO_4$ auf 200° erhitzt.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 0·77 | — |
| 31 | 9·51 | — |
| 37 | 11·06 | 0·0101 |
| 46 | 13·01 | 0·0101 |
| 53 | 14·36 | 0·0103 |
| 64 | 16·03 | 0·0104 |
| 81 | 17·82 | 0·0103 |
| 107 | 19·57 | 0·0106 |
| | | **0·0103** |

$[V]$ = 21·34 ccm
$\theta$ = 8·7°
$b$ = 759·9 mm

Versuch 52. 16·04 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 2·54 | — |
| 38 | 10·52 | — |
| 46 | 11·97 | 0·0111 |
| 56 | 13·40 | 0·0110 |
| 69 | 14·75 | 0·0109 |
| 82 | 15·87 | 0·0113 |
| | | **0·0111** |

$V$ = 18·37 ccm
$\theta$ = 7·8°
$b$ = 754·5 mm

Versuch 56. 25·05 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* wieder platiniert.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 2·91 | — |
| 27 | 12·31 | — |
| 32 | 13·90 | 0·0101 |
| 53 | 18·78 | 0·0099 |
| 64 | 20·78 | 0·0103 |
| 74 | 22·11 | 0·0104 |
| | | **0·0102** |

$V$ = 26·80 ccm
$\theta$ = 8·2°
$b$ = 756·4 mm

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|

Versuch 64. 30·08 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* wieder platiniert.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 2·43 | — |
| 29 | 15·57 | — |
| 34 | 17·16 | 0·0097 |
| 40 | 18·75 | 0·0096 |
| 47 | 20·40 | 0·0096 |
| 53 | 21·71 | 0·0097 |
| | | **0·0097** |

$V$ = 30·23 ccm
$\theta$ = 8·0°
$b$ = 761·4 mm

Versuch 57. 15·00 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *B* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 2·26 | — |
| 29 | 6·92 | — |
| 43 | 9·30 | 0·00852 |
| 51 | 10·39 | 0·00851 |
| 59 | 11·32 | 0·00847 |
| 69 | 12·30 | 0·00850 |
| | | **0·00850** |

$V$ = 16·83 ccm
$\theta$ = 8·0°
$b$ = 758 mm

Versuch 58. 25·04 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* in $H_2SO_4$ platiniert.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 4·91 | — |
| 21 | 12·85 | — |
| 26 | 14·82 | 0·0109 |
| 33 | 17·10 | 0·0107 |
| 39 | 18·87 | 0·0109 |
| 46 | 20·62 | 0·0109 |
| 54 | 22·20 | 0·0109 |
| | | **0·0109** |

$V$ = 29·47 ccm
$\theta$ = 8°
$b$ = 758 mm

Versuch 55. 15·00 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *B* fünfmal platiniert.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 2·17 | — |
| 30 | 7·92 | — |
| 39 | 9·49 | 0·00880 |
| 46 | 10·58 | 0·00901 |
| 54 | 11·60 | 0·00996 |
| | | **0·00892** |

$V$ = 17·34 ccm
$\theta$ = 8·3°
$b$ = 756 mm

Versuch 65. 9·87 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *B* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 3·17 | — |
| 24 | 5·50 | — |
| 31 | 6·37 | 0·00881 |
| 41 | 7·42 | 0·00886 |
| 51 | 8·43 | 0·00856 |
| 62 | 9·32 | 0·00883 |
| | | **0·00839** |

$V$ = 12·60 ccm
$\theta$ = 7·0°
$b$ = 759·4 mm

Versuch 67. 20·00 ccm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *B* mit verd. $H_2SO_4$ gewaschen.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 2·48 | — |
| 36 | 10·92 | — |
| 48 | 13·44 | 0·00895 |
| 61 | 15·57 | 0·00900 |
| 76 | 17·37 | 0·00893 |
| | | **0·00896** |

$V$ = 22·43 ccm
$\theta$ = 7·0°
$b$ = 758 mm

In allen diesen Versuchen ist die Säure in grossem Überschuss vorhanden gewesen, indem auf 1 g-Atom $Ti^{III}$ ungefähr 50 g-Mole $H_2SO_4$ kamen. Daher kann die $H$-Ionkonzentration als konstant betrachtet werden. Während der ganzen Versuche bleiben die Konstanten für die beiden Zylinder trotz der Änderungen der $Ti^{III}$-Konzentration leidlich unverändert. Wir können schliessen, dass die Reaktion zweifellos erster Ordnung ist. Während Versuch 25 zeigt, dass die Reaktion bis zu wenigstens 90 % Zersetzung nach diesem Gesetze verläuft, wird sich später, bei der Beschreibung der Arbeiten unter vermindertem Druck, ergeben, dass die Konstanten für viel niedrigere $Ti^{III}$-Konzentrationen die gleichen sind, und die Reaktion bis zu wenigstens 98 % Zersetzung erster Ordnung bleibt. Es ist nun noch festzustellen, ob die Reaktion weitern Kriterien eines Diffusionsprozesses genügt.

### Das Gleichgewicht zwischen $Ti^{III}$ und $Ti^{IV}$.

In den vorhergehenden Versuchen betrug die durch das Titanosulfat in Freiheit gesetzte Wasserstoffmenge nur ungefähr ein Drittel desjenigen Betrages, der dem vorhandenen Titanosulfat entspricht. Dass wir es hier mit einem definierten Gleichgewicht:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$$

zu tun haben, wurde zunächst qualitativ durch Annäherung an das Gleichgewicht von der rechten Seite aus bewiesen, wobei sich herausstellte, dass ungefähr $^2/_3$ von der Wasserstoffmenge absorbiert wurden, die sich aus dem $Ti^{IV}$-Äquivalentgehalt berechnete.

Tabelle 2 enthält die zur Berechnung der Lage des Gleichgewichtes zwischen $Ti^{III}$- und $Ti^{IV}$-Sulfat erforderlichen Daten. Kolonne 1 gibt die Nummer des Versuches, Kolonne 2 die Anzahl der benutzten Kubikzentimeter Titanosulfatlösung, Kolonne 3 den äquivalenten Wasserstoff (in Kubikzentimetern bei Normaltemperatur und -druck) aus dem gesamten Titangehalt berechnet. In Kolonne 4 findet sich die Anzahl Kubikzentimeter (Normaltemperatur und -druck) des tatsächlich entwickelten Wasserstoffes und in Kolonne 5 der daraus berechenbare prozentische Anteil des Titans, das am Schluss des Versuches als $Ti^{IV}$-Stufe vorhanden ist.

Tabelle 2.

| Versuch | ccm *Ti*-Lösung *B* | Äquiv. $H_2$ in ccm | $H_2$-Entwicklung in ccm | % $Ti^{IV}$ gasometrisch | ccm $KMnO_4$ | Äquiv. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ titriert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 51 | 15·31 | 45·19 | 14·88 | 32·9 | — | — | — |
| 52 | 16·04 | 47·34 | 15·29 | 32·3 | — | — | — |
| 53 | 25·02 | 73·82 | 24·04 | 32·6 | 43·35 | 48·57 | 34·2 |
| 54 | 25·00 | 73·77 | 23·46 | 31·8 | 43·34 | 48·56 | 34·2 |
| 55 | 15·00 | 44·26 | 14·65 | 33·0 | 25·93 | 29·05 | 34·4 |
| 56 | 25·05 | 73·89 | 23·05 | (31·2*) | 43·49 | 48·73 | 34·1 |
| 57 | 15·00 | 44·26 | 14·11 | 31·9 | 25·97 | 29·10 | 34·3 |
| 58 | 25·04 | 73·86 | 23·70 | 31·9 | 43·16 | 48·37 | 34·5 |
| 59 | 15·00 | 44·26 | 14·13 | 32·0 | 25·88 | 29·00 | 34·5 |
| | | | | **32·3** | | | **34·3** |

Eine absolute Übereinstimmung kann wegen der Schwierigkeit der Entfernung sämtlicher Spuren von Sauerstoff nicht erwartet werden. Daher ist in vielen Fällen am Ende des Experimentes ein Kontrollversuch durch eine Permanganattitration angestellt worden, welche die Menge des nicht oxydierten $Ti^{III}$-Salzes in der Lösung angab. Diese Methode ist weit verlässlicher als die vorige, und die damit erzielten Ergebnisse zeigen sehr gute Übereinstimmung. Kolonne 6 gibt daher

die von der Flüssigkeit am Ende des Versuches verbrauchten Kubikzentimeter von $^1/_{10}$-norm. Permanganat, Kolonne 7 die ihnen äquivalenten Mengen Wasserstoff (Normaldruck und -temperatur) und Kolonne 8 den prozentischen Anteil des im Gleichgewicht als Titanistufe vorhandenen Titans.

Der mit * bezeichnete Wert ist infolge des Einspülens mit gewöhnlichem destillierten, nicht sauerstofffreiem Wasser zu niedrig ausgefallen. Die Unregelmässigkeiten in Kolonne 5 beruhen zweifellos auf Versuchsfehlern der erwähnten Art; in der Tat wird man bemerken, dass bei der Ermittlung der Konstanten keine Ablesungen vorgenommen worden sind, bevor die ersten 4 ccm des Wasserstoffes in Freiheit gesetzt worden waren. Hernach entwickelt sich der Wasserstoff regelmässig und gibt ein wahres Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Das Gleichgewicht wurde weiter in den Versuchen 67 und 68 geprüft. Nachdem das Volumen des Gases in der Bürette mindestens 5 Stunden lang keine Änderung gezeigt hatte, wurde Stickstoff, der zur Befreiung von allen Spuren von Sauerstoff durch eine Waschflasche mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung und durch ein Rohr mit glühendem reduzierten Kupfer geführt worden war, über die Oberfläche des Reaktionsgemisches geleitet. Die Platinzylinder wurden unterdessen in lebhafter Umdrehung erhalten. Nachdem der Stickstoff $4^1/_2$ Stunden lang durch das Reaktionsgefäss geströmt war, wurden die Versuche abgebrochen und die Menge des Titanosulfats durch Titration mit Permanganat bestimmt.

In Versuch 67 berechnete sich anfangs der Anteil des im Gleichgewicht als $Ti^{IV}$ vorhandenen Titans aus der entwickelten Wasserstoffmenge zu 33·2 %, während die Titration ergab, dass der Wert am Schluss des Versuches auf 51·5 % gestiegen war. In Versuch 68 war der Wert von 33·2 auf 52·9 % gestiegen. Diese beiden Versuche genügen, um qualitativ zu beweisen, dass es durch Herabsetzung des Wasserstoffpartialdruckes möglich ist, das Gleichgewicht zu verschieben.

Das bereits beschriebene qualitative Experiment beweist die Möglichkeit der Annäherung an das Gleichgewicht von der andern Seite, d. h. $Ti^{IV} + H \rightarrow Ti^{III} + H^{\cdot}$. Es sind daher auch Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt worden, in denen die Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauches gemessen wurde. Die Ausführungsart der Versuche wurde etwas abgeändert. Die erforderliche Menge von $Ti^{IV}$-Sulfatlösung wurde zu der verdünnenden Säure gefügt und der Gummistopfen mit dem Platinzylinder in die richtige Stellung gebracht. Nach Anbringung der Quecksilberverschlüsse wurde, wie vorher, Wasserstoff

durch den Apparat geleitet, denn es liegt keine Gefahr eines messbaren Wasserstoffverbrauches vor, solange der Platinzylinder nicht in Bewegung gesetzt ist. Der Rest des Versuches wurde in der gleichen Weise wie früher ausgeführt, ausgenommen, dass die Abnahme des Gasvolumens in der Bürette abgelesen wurde. Was das verwendete Titanisulfat anbetrifft, so wurde ein Teil davon hergestellt, indem eine bestimmte Menge der zu den frühern Versuchen benutzten $Ti^{III}$-$B$-Lösung mittels eines hindurchgeleiteten Luftstromes oxydiert wurde. Andere Versuche wurden mit einem Teil der ursprünglichen Sulfatlösung angestellt, aus welcher $Ti^{III}$-$B$-Lösung durch Reduktion bereitet worden war. Die Analyse ergab, dass diese Lösung infolge der Wanderung der Säure während der elektrolytischen Reduktion eine geringfügige Konzentrationsänderung erfahren hatte, und daher wurde die nichtreduzierte Sulfatlösung mit 1-norm $H_2SO_4$ verdünnt, damit sie genau die gleiche Konzentration haben sollte, wie die $Ti^{III}$-$B$-Lösung. Die so erhaltene Lösung wird mit $Ti^{IV}B$ bezeichnet werden.

Versuch 71. Normalversuch.
15·03 ccm $Ti^{III}B$, 275 ccm norm. $H_2SO_4$, Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

$0{\cdot}4343\,k = 0{\cdot}00851$
$V = 15{\cdot}12$ ccm
$\theta = 8{\cdot}0°$
$b = 746$ mm

Versuch 72. Normalversuch.
15·03 ccm $Ti^{III}B$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

$0{\cdot}4343\,k = 0{\cdot}0116$
$V = 15{\cdot}12$
$\theta = 7{\cdot}8°$
$b = 746$ mm

(In den folgenden Versuchen bedeutet $v$ das absorbierte Volumen zur Zeit $t$ und $V$ den gesamten absorbierten Wasserstoff.)

Versuch 73.
10 ccm $Ti^{IV}B$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $B$ in verd. $H_2SO_4$ gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 | |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | — |
| 26 | 4·94 | — | — |
| 32 | 6·30 | 0·0051 | — |
| 46 | 9·47 | 0·0055 | — |
| 60 | 12·53 | 0·0060 | — |
| 73 | 15·07 | 0·0064 | — |
| 81 | 16·48 | 0·0067 | 0·00819 |
| 92 | 18·10 | 0·0069 | 0·00818 |
| 100 | 19·11 | 0·0071 | 0·00826 |
| | | | 0·00821 |

$V = 25{\cdot}13$ ccm
$\theta = 8{\cdot}1°$
$b = 736{\cdot}7$ mm

Versuch 74.
10 ccm $Ti^{IV}B$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ mit verd. $H_2SO_4$ gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 | |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | — |
| 25 | 6·90 | — | — |
| 36 | 10·36 | 0·0081 | — |
| 45 | 13·32 | 0·0091 | — |
| 57 | 16·60 | 0·0099 | 0·0112 |
| 72 | 19·55 | 0·0104 | 0·0113 |
| 91 | 22·05 | 0·0109 | 0·0117 |
| 102 | 23·08 | 0·0113 | 0·0119 |
| | | | 0·0115 |

$V = 25{\cdot}63$ ccm
$\theta = 8{\cdot}0°$
$b = 736{\cdot}7$ mm

Wie früher bemerkt, erweisen sich die Konstanten, die aus 20 Minuten nach Beginn des Versuches gemachten Ablesungen berechnet sind, als ganz befriedigend, indessen macht sich in den beiden Versuchen 73 und 74 eine sehr merkliche Zunahme von $k$ geltend, und nur wenn Ablesungen, die ungefähr eine Stunde nach Beginn des Versuches gemacht worden sind, verwendet werden, lässt sich eine Konstante erhalten, und diese ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denjenigen der Normalversuche [Versuch 71 und 72]. Überdies wurde viel mehr Wasserstoff absorbiert, als nach dem in dem vorhergehenden Abschnitt gefundenen Gleichgewicht zu erwarten stand. So ergab die Berechnung aus der absorbierten Wasserstoffmenge 18% für den Betrag des als $Ti^{IV}$ in dem Gleichgewichtsgemisch noch vorhandenen Titans, an Stelle der früher gefundenen 34%. Aber dieser Wasserstoff ist kein wahres Mass für die Menge des vorhandenen $Ti^{IV}$-Sulfates, denn auch die gewöhnliche Permanganattitration wurde am Ende des Versuches angestellt, und diese gab ausgezeichnete Übereinstimmung für den Prozentgehalt an $Ti^{IV}$ [34% anstatt 34·3%]. Der Grund dieser Abweichung der beiden Methoden der Gleichgewichtsberechnung soll im einzelnen am Ende dieses Abschnittes, bei Erörterung des Gleichgewichtes unter vermindertem Druck, besprochen werden, es mag aber hier schon angeführt werden, dass der Wasserstoff infolge einer die ersten Ablesungen beeinflussenden, störenden Reaktion kein richtiges Mass für das Gleichgewicht abgibt. Nach einer Stunde aber liefert die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes ein wahres Mass für die Geschwindigkeit der Hauptreaktion:

$$Ti^{IV} + H \rightarrow Ti^{III} + H^{\cdot}.$$

Versuch 76.

10·00 ccm $Ti^{III}$ $B$ (mit Luft oxydiert), 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 58 | 13·03 | — |
| 68 | 15·62 | 0·0111 |
| 75 | 17·11 | 0·0112 |
| 84 | 18·31 | 0·0113 |
| | | **0·0112** |

$V$ = 24·47 ccm
$\theta$ = 8·0°
$b$ = 738 mm

Versuch 79.

10 ccm $Ti^{IV}$ $B$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder $A$ neu platiniert.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 54 | 17·07 | — |
| 62 | 18·71 | 0·0107 |
| 70 | 20·14 | 0·0110 |
| 84 | 21·96 | 0·0103 |
| 100 | 23·39 | 0·0109 |
| | | **0·0107** |

$V$ = 26·27 ccm
$\theta$ = 11·7°
$b$ = 754 mm

Versuch 78.
10·47 ccm $Ti^{III}$ *B* (mit Luft oxydiert), 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 47 | 15·13 | — |
| 53 | 16·73 | 0·0114 |
| 61 | 18·26 | 0·0105 |
| 70 | 19·91 | 0·0108 |
| 86 | 20·42 | 0·0113 |
| 114 | 24·12 | 0·0112 |
| | | **0·0110** |

$V$ = 26·06 ccm
$\theta$ = 7·9°
$b$ = 740·8 mm

Versuch 81.
10 ccm $Ti^{IV}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A* mit Wasser gewaschen.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 30 | 11·84 | — |
| 36 | 14·06 | 0·0116 |
| 42 | 15·69 | 0·0110 |
| 49 | 17·47 | 0·0111 |
| 57 | 19·27 | 0·0114 |
| | | **0·0112** |

$V$ = 26·48 ccm
$\theta$ = 12·2°
$b$ = 752·9 mm

Tabelle 3 zeigt, dass bei Berücksichtigung der bereits erwähnten störenden Reaktion, die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten $k$ von der Titaniseite aus mit den Resultaten, die bei Annäherung an das Gleichgewicht von der Titanoseite aus:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$$

beobachtet waren, in guter Übereinstimmung stehen. In der Überlegung, dass wir von beiden Seiten aus den gleichen Unterschied in den Diffusionskonstanten von $Ti^{III}$ und $Ti^{IV}$ messen, liegt die Erklärung dafür.

Tabelle 3.
Zylinder *A*.

| $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$ | | $Ti^{IV} + H \rightarrow Ti^{III} + H^{\cdot}$ | |
|---|---|---|---|
| Versuch | *k* . 0·4343 | Versuch | *k* . 0·4343 |
| 25 | 0·0103 | 76 | 0·0108 |
| 23 | 0·0110 | 78 | 0·0110 |
| 29 | 0·0105 | 79 | 0·0107 |
| 52 | 0·0111 | 81 | 0·0112 |
| 56 | 0·0102 | | **0·0109** |
| 58 | 0·0109 | | |
| 64 | 0·0097 | | |
| | **0·0105** | | |

In Tabelle 4 sind die Gleichgewichtswerte, die bei Erreichung des Gleichgewichtes vom Titanisulfat aus erhalten wurden, zusammengestellt. Die verschiedenen Kolonnen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 2.

Der aus dem Permanganattiter berechnete Gleichgewichtswert 34·8 in Kolonne 8, Tabelle 4, stimmt in sehr befriedigender Weise mit dem

Tabelle 4.

| Versuch | ccm $Ti$-Lösung $B$ | Äquiv. $H_2$ in ccm | $H_2$ absorb. in ccm | % $Ti^{IV}$ gasometrisch | ccm Permanganat | Äquiv. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ titriert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 73 | 10·00 | 29·59 | 23·12 | 20·9 | 17·25 | 19·32 | 34·7 |
| 74 | 10·00 | 29·59 | 23·59 | 19·3 | 17·26 | 19·35 | 34·6 |
| 75 | 9·99 | 29·56 | 23·90 | 18·1 | 17·00 | 19·05 | 35·5 |
| 76 | 10·00 | 29·59 | 23·09 | 20·9 | 16·94 | 18·99 | 35·6 |
| 77 | 10·01 | 29·59 | 23·85 | 18·4 | 17·21 | 19·29 | 34·8 |
| 78 | 10·47 | 30·89 | 24·66 | 19·3 | 17·74 | 19·29 | 35·8 |
| 79 | 10·00 | 29·59 | 25·00 | 14·4 | 17·80 | 19·95 | 32·7 |
| 80 | 10·00 | 29·59 | 24·97 | 15·5 | 17·23 | 19·31 | 34·7 |
| | | | | | | | 34·8 |

früher gefundenen (34·3), Tabelle 2, überein und beweist zuverlässig, dass wir es mit einem definierten Gleichgewicht:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$$

zu tun haben. Dass dieser Wert von dem besondern, verwendeten Sulfatpräparat unabhängig ist, solange die Konzentration des Titans und der Säure ziemlich die gleiche bleibt, wird durch Tabelle 5 erwiesen. In den entsprechenden Versuchen wurde ein neues Präparat ($Ti^{III}$ $C$) benutzt.

Tabelle 5.

| Versuch | ccm $Ti^{III}$-Lösung $C$ | Äquiv. $H_2$ in ccm | ccm Permanganat | Äquiv. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ titriert |
|---|---|---|---|---|---|
| 115 | 14·98 | 44·22 | 26·31 | 29·48 | 33·4 |
| 116 | 14·50 | 42·80 | 25·08 | 28·09 | 34·4 |
| 117 | 15·11 | 44·60 | 26·00 | 29·14 | 34·9 |
| 118 | 14·99 | 44·24 | 25·32 | 28·63 | 35·2 |
| 119 | 15·17 | 44·77 | 25·80 | 28·91 | 35·4 |

Der erste, der die Aufmerksamkeit auf das Gleichgewicht:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$$

lenkte, war Diethelm (loc. cit.), der unter F. Foersters Leitung das Problem elektrometrisch in Angriff nahm. Mit Hilfe der wohlbekannten Petersschen[1]) Formel:

$$\pi = \pi_0 + 0{\cdot}058 \log \frac{Ti^{III}}{Ti^{IV}}$$

kann, bei bekanntem $\pi$ und $\pi_0$ das Verhältnis $\frac{Ti^{III}}{Ti^{IV}}$ berechnet werden. In dieser Gleichung ist $\pi$ das Potential einer Lösung, deren Titanokonzentration durch $Ti^{III}$, und deren Titanikonzentration durch $Ti^{IV}$ dargestellt wird, während $\pi_0$ das Potential ist, das in einer Lösung mit untereinander gleichen $Ti^{III}$- und $Ti^{IV}$-Konzentrationen gemessen worden ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193 (1898).

Der Wert von $\pi_0$ wurde von Diethelm in 4-norm. $H_2SO_4$ zu $-0{\cdot}056$ bestimmt. In den von mir angeführten Versuchen war die Schwefelsäure freilich nur 1-normal und die geringfügige Änderung der Säurekonzentration entweder durch Einführen der $Ti^{III}$-Lösung oder infolge der Reaktion:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H,$$

wird keinen Einfluss auf das Potential einer Lösung haben, in welcher die Säure in so grossem Überschuss vorhanden ist. Das Wasserstoffpotential für 1-norm. $H_2SO_4$ ist nach Wilsmore[1]) 0·017 Volt, daher:

$$0{\cdot}017 = -0{\cdot}056 + 0{\cdot}058 \log \frac{Ti^{III}}{Ti^{IV}} \left(\text{daher } \frac{Ti^{III}}{Ti^{IV}} = 5{\cdot}2\,\%\right).$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich, dass im Gleichgewicht mit Wasserstoffgas bei Atmosphärendruck und 25° 6·1 %[2]) des Titans als Titanisulfat vorliegen müssten, entschieden weniger, als in den obigen Versuchen gefunden wurde, aber da ich verhältnismässig verdünntere Säure als Diethelm benutzt habe, so war in der Tat auch zu erwarten, dass das Gleichgewicht mehr nach der $Ti^{IV}$-Seite verschoben ist. B. Diethelm und F. Foerster[3]) haben nämlich gezeigt, dass der Wert von $\pi_0$ sowohl mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration wie mit zunehmender Konzentration des Gesamttitans nach der positiven Seite hinrückt. Der obige Wert $\pi_0 = -0{\cdot}056$ wurde in der Tat von Diethelm nur bei mindestens ungefähr 2·0—2·5-norm. Schwefelsäure und 0·45-atomarer $Ti$-Lösung gefunden. Ich habe dagegen meine Gleichgewichtsmessungen nur in 1-norm. Schwefelsäure und in ungefähr $^1/_{50}$- bis $^1/_{80}$-atomaren $Ti$-Lösungen ausgeführt, also bei nicht ganz vergleichbaren Konzentrationen. Rechnen wir aber umgekehrt aus meinen Gleichgewichtsmessungen nach der Formel: $0{\cdot}017 = \pi_0 + 0{\cdot}058 \log \frac{65{\cdot}4}{34{\cdot}6}$ den Wert $\pi_0$ aus, so erhalten wir $\pi_0 = +0{\cdot}001$ Volt. Dieser Wert schliesst sich nach freundlicher, brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. F. Foerster den von Diethelm und ihm veröffentlichten elektrometrischen Messungen $\pi_0$ genügend an. Man muss auch bedenken, dass bei solchen Berechnungen man immer nur annähernde Annahmen bezüglich der Ionenkonzentrationen der beiden Ionen ($Ti^{III}$ und $Ti^{IV}$) machen kann, da nur die Gesamtkonzentrationen von Titano- und von Titanisulfat bekannt sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 296 (1900).

[2]) Da Diethelm bei 18° und ich bei 25° arbeitete, muss man das Verhältnis $\frac{Ti^{III}}{Ti^{IV}}$ im Gleichgewicht mittels Tabelle 7 umrechnen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 140 (1908).

### Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine übliche Methode, um festzustellen, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit diejenige eines Diffusions- oder eines chemischen Vorganges ist, besteht in der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten. Die Temperaturkoeffizienten zahlreicher Diffusionsprozesse sind von de Heen[1]), Schuhmeister[2]), Weber[3]), Long[4]), Jablczynsky[5]), Teletow[6]) und Brunner[7]) u. a. gemessen worden, und es ist im allgemeinen festgestellt worden, dass der Temperaturkoeffizient für einen reinen Diffusionsvorgang ungefähr 2·6 % pro Grad beträgt. Eine chemische Reaktionsgeschwindigkeit dagegen wird meistens durch eine Temperaturerhöhung von 10° wenigstens verdoppelt.

In den folgenden Versuchen ist vor und nach dem Versuch bei der höhern Temperatur ein Normalversuch bei 25° zur Kontrolle ausgeführt worden, und es ist nur auf solche Versuche Gewicht gelegt worden, in welchen die Konstante im zweiten Kontrollversuch leidlich unverändert geblieben war.

Versuch 87. Norm.-Versuch 25°.

15·06 ccm $Ti^{III}$ *B*.
275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, Zylinder *A*.

$k$ . 0·4343 = 0·0108.
$V$ = 15·08 ccm
$\theta$ = 10·8°
$b$ = 764·4 mm.

Versuch 91. Norm.-Versuch 25°.

14·99 cm $Ti^{III}$ *B*, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *A* nach Versuch 89 mit Wasser gewaschen.

$k$ . 0·4343 = 0·0109
$V$ = 15·50 ccm
$\theta$ = 11·0°
$b$ = 751·6 mm.

Versuch 99. Temperatur 35°.

14·99 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *A* nach Versuch 97 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 4·57 | |
| 14 | 10·11 | |
| 19 | 12·09 | 0·0137 |
| 24 | 13·80 | 0·0138 |
| 29 | 15·26 | 0·0139 |
| 35 | 16·80 | 0·0140 |
| 42 | 18·25 | 0·0141 |
| 49 | 19·33 | 0·0141 |
| | | **0·0139** |

$V$ = 23·70 ccm
$\theta$ = 11·2°
$b$ = 755·8 mm.

[1]) Bull. Belg. Acad. [3] **8**, 219, oder Jahresbericht f. Chemie 1884, 145.
[2]) Wien. Sitzungsber. **2**, 603 (1879).
[3]) Wied. Ann. **7**, 536 (1879).
[4]) Wied. Ann. **9**, 613 (1880).
[5]) Loc. cit. S. 46.
[6]) Loc. cit. S. 584.
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 95 (1905).

Versuch 89. Temperatur 35°.
15·00 ccm $Ti^{III}B$, 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 87 in Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k \cdot 0{\cdot}4343$ |
|---|---|---|
| 0 | 5·67 | |
| 28 | 13·42 | |
| 34 | 15·36 | 0·0135 |
| 39 | 16·65 | 0·0135 |
| 44 | 17·81 | 0·0135 |
| 49 | 18·83 | 0·0136 |
| 54 | 19·70 | 0·0137 |
| | | **0·0136** |

$V$ = 24·64 ccm
$\theta$ = 11·0°
$b$ = 759·2 mm.

Versuch 97. Norm.-Versuch 25°.
15·00 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ mit verd. $H_2SO_4$ gewaschen.
$k$ . 0·4343 = 0·0106
$[V]$ = 15·53 ccm
$\theta$ = 11·4°
$b$ = 756·9 mm

Versuch 101. Norm.-Versuch 25°.
14·98 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 99 mit Wasser gewaschen.
$k$ . 0·4343 = 0·0111
$V$ = 15·62 cm
$\theta$ = 11·8°
$b$ = 754 mm.

Versuch 88. Norm.-Versuch 25°.
15·03 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhizt.
$k$ . 0·4343 = 0·0102
$V$ = 14·49
$\theta$ = 10·8°
$b$ = 759·5 mm.

Versuch 92. Norm.-Versuch 25°.
15·05 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ nach Versuch 90 in Wasser gewaschen.
$k$ . 0·4343 = 0·0116
$V$ = 15·02 ccm
$\theta$ = 11·0°
$b$ = 751·6 mm.

Versuch 105. Norm.-Versuch 25°.
15·00 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 103 mit Wasser gewaschen.
$k$ . 0·4343 = 0·0118
$V$ = 15·62 ccm
$\theta$ = 11·7°
$b$ = 760·9 mm

Versuch 109. Norm.-Versuch 25°.
14·99 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ mit Wasser gewaschen.
$k$ . 0·4343 = 0·0110
$V$ = 15·11 ccm
$\theta$ = 11·9°
$b$ = 762·7 mm.

Versuch 90. Temperatur 35°.
15·00 cm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ nach Versuch 88 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 6·02 | |
| 28 | 14·35 | |
| 33 | 15·90 | 0·0132 |
| 38 | 17·32 | 0·0137 |
| 43 | 18·52 | 0·0139 |
| 48 | 19·55 | 0·0138 |
| 53 | 20·37 | 0·0139 |
| | | **0·0137** |

$V$ = 25·35 ccm
$\theta$ = 11·0°
$b$ = 759·2 mm.

Versuch 103. Temperatur 45°.
15·12 ccm $Ti^{III}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 101 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 2·25 | |
| 13 | 11·42 | |
| 17 | 13·83 | 0·0199 |
| 21 | 15·90 | 0·0201 |
| 25 | 17·42 | 0·0194 |
| 30 | 19·10 | 0·0194 |
| 37 | 20·77 | 0·0189 |
| | | **0·0195** |

$V$ = 25·90 ccm
$\theta$ = 11·7°
$b$ = 750·8 mm.

Versuch 111. Temperatur 45°.

15·03 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *A* nach Versuch 109 mit Wasser gewaschen.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 5·40 | |
| 10 | 10·97 | |
| 14 | 13·40 | 0·0160 |
| 18 | 15·60 | 0·0164 |
| 22 | 17·40 | 0·0162 |
| 27 | 19·50 | 0·0167 |
| 40 | 23·19 | 0·0168 |
| | | **0·0165** |

$V$ = 28·76
$\theta$ = 12·2°
$b$ = 762·1 mm.

Versuch 113. Norm.-Versuch 25°.

15·02 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *A* nach Versuch 111 mit Wasser gewaschen.

$k$ . 0·4343 = 0·0121
$V$ = 15·19 ccm
$\theta$ = 12·2°
$b$ = 759·6 mm.

Versuch 108. Temperatur 45°.

15·01 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *B* nach Versuch 106 mit Wasser gewaschen.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 5·60 | |
| 19 | 15·41 | |
| 24 | 17·49 | 0·0151 |
| 30 | 19·48 | 0·0147 |
| 36 | 21·12 | 0·0147 |
| 42 | 22·46 | 0·0147 |
| | | **0·0148** |

$V$ = 28·46 ccm
$\theta$ = 11·8°
$b$ = 760·8 mm.

Versuch 114. Norm.-Versuch 25°.

14·98 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *B* nach Versuch 112 mit Wasser gewaschen.

$k$ . 0·4343 = 0·0085
$V$ = 15·23 ccm
$\theta$ = 12·1°
$b$ = 759·6 mm.

Versuch 106. Norm.-Versuch 25°.

15·02 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *B* mit Wasser gewaschen.

$k$ . 0·4343 = 0·0106
$V$ = 15·62 ccm
$\theta$ = 11·5°
$b$ = 760·9 mm.

Versuch 110. Norm.-Versuch 25°.

15·02 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$ Zylinder *B* nach Versuch 108 mit Wasser gewaschen.

$k$ . 0·4343 = 0·0083
$V$ = 15·86 ccm
$\theta$ = 11·8°
$b$ = 762·7 mm.

Versuch 112. Temperatur 45°.

14·99 ccm $Ti^{III}$ *B*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *B* nach Versuch 110 mit Wasser gewaschen.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 3·50 | |
| 11 | 8·64 | |
| 15 | 10·69 | 0·0135 |
| 20 | 13·01 | 0·0138 |
| 25 | 15·09 | 0·0142 |
| 32 | 17·47 | 0·0145 |
| | | **0·0140** |

$V$ = 26·15 ccm
$\theta$ = 12·0°
$b$ = 762·1 mm.

In Tabelle 6 sind die aus diesen Resultaten berechneten Temperaturkoeffizienten zusammengestellt.

| Nr. | Temperatur | 0·4343 $k$ | Temperatur-koeffizient |
|---|---|---|---|
| | | Tabelle 6. | |
| | | Zylinder *A* | |
| 87 | 25° | 0·0108 | |
| 89 | 35 | 0·0136 | 2·6 % |
| 91 | 25 | 0·0109 | |
| 97 | 25 | 0·0106 | |
| 99 | 35 | 0·0139 | 2·9 % |
| 101 | 25 | 0·0110 | |
| 101 | 25 | 0·0110 | |
| 103 | 45 | 0·0195 | 3·5 % |
| 105 | 25 | 0·0118 | |
| 109 | 25 | 0·0110 | |
| 111 | 45 | 0·0165 | 2·2 % |
| 113 | 25 | 0·0121 | |
| | | Zylinder *B* | |
| 88 | 25° | 0·0102 | |
| 90 | 35 | 0·0137 | 2·6 % |
| 92 | 25 | 0·0116 | |
| 106 | 25 | 0·0106 | |
| 108 | 45 | 0·0148 | 2·9 % |
| 110 | 25 | 0·0083 | |
| 110 | 25 | 0·0083 | |
| 112 | 45 | 0·0140 | 3·3 % |
| 114 | 25 | 0·0085 | |
| | | | 2·9 % |

Wie schon Teletow[1]) und Jablczynski[2]) gefunden haben, scheint die Reaktion an der Oberfläche des Platins mit einer weit grössern Geschwindigkeit zu verlaufen, als die Nachlieferung der reagierenden Stoffe zur katalysierenden Oberfläche, so dass die gemessene Geschwindigkeit diejenige eines Diffusionsvorganges ist.

**Die Verschiebung des Gleichgewichts durch die Temperatur.**

Es wurden auch Bestimmungen des Gleichgewichts:

$$Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$$

bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Der Gleichgewichtswert ist wieder durch Permanganattitration am Ende der Reaktion bestimmt worden.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich also bei 1 Atm. $H_2$-Druck das Gleichgewicht nach der $Ti^{IV}$-Seite hin (Tabelle 7).

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

Tabelle 7.

| Versuch | $Ti^{III}B$-Lösung in ccm | Äquiv. $H_2$ in ccm | Entwickelter $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$-Gasometer | Permanganat. in ccm | Äquiv. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$-Titrierung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 35° | | | |
| 85 | 15·01 | 44·41 | 18·00 | 40·5 | 22·91 | 25·66 | 42·2 |
| 86 | 15·00 | 44·38 | 18·10 | 40·8 | 22·66 | 25·40 | 42·8 |
| 93 | 15·03 | 44·47 | 18·25 | 41·0 | 23·06 | 25·83 | 41·9 |
| 94 | 15·00 | 44·38 | 17·85 | 40·2 | 23·06 | 25·83 | 41·8 |
| 99 | 14·99 | 44·35 | 18·08 | 40·8 | 23·01 | 25·78 | 41·8 |
| | | | | 45° | | | |
| 103 | 15·12 | 44.74 | 22·41 | 50·0 | 20·24 | 22·68 | 49·3 |
| 104 | 14·98 | 44·32 | 21·91 | 49·4 | 19·85 | 22·24 | 49·8 |
| 107 | 15·06 | 44·55 | 21·86 | 49·1 | 19·96 | 22·37 | 49·8 |
| 108 | 15·01 | 44·41 | 21·95 | 49·4 | 19·86 | 22·25 | 49·9 |
| 111 | 15·03 | 44·47 | 21·94 | 49·3 | 20·06 | 22·48 | 49·4 |
| 112 | 14·99 | 44·35 | 21·27 | 48·0 | 19·94 | 22·35 | 49·6 |

**Die Wirkung des verminderten Druckes auf die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht.**

Da der Druck des Wasserstoffes auf die Reaktion von Einfluss ist, wurde eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion in einem Druckbereich zwischen 209 mm Quecksilber und Atmosphärendruck ausgearbeitet. Der Apparat ist in Fig. 2 dargestellt und mit II bezeichnet. Ein Kapillarrohr $Y$ wurde in den Gummistopfen des Reaktionskolbens eingesetzt. An dieses war ein mit einer Millimeterskala versehenes Manometer $M$ angeschlossen. Die dritte Verbindung des Hahnes war mittels eines dicken Druckschlauches mit dem Niveaurohr $L$ verbunden. Zwischen dem Rohr $L$ und der Gasbürette $N$ befand sich ein ziemlich langes Stück dickwandigen Gummischlauches, der ein Heben und Senken des Rohres ermöglichte. Der Rührer mit seinem Quecksilberverschluss ist nicht im richtigen Verhältnis abgebildet, da der Rührer für die Versuche unter vermindertem Druck von Barometerhöhe sein muss. Der tatsächlich benutzte Rührer war 66 cm hoch, und obgleich manchmal die Quecksilbersäule 56 cm hoch stand, war es doch möglich, die gewöhnliche Umdrehungszahl (400 pro Minute) zu erreichen, vorausgesetzt, dass der Rührer sehr genau eingestellt war. Es sei hier bemerkt, dass ein solcher Rührer, falls er zum Antrieb der Achse anstatt mit einem Glas- mit einem Stahlrohr versehen wäre, sich haltbarer erweisen würde.

Die Methode der Ausführung der Versuche war nun notwendigerweise etwas umständlicher als früher. Anstatt Wasserstoff durch den Apparat zu leiten, wurde die Wasserstrahlluftpumpe bei $F$ angelegt

und der Druck auf ungefähr 15 cm vermindert. Dann wurde Wasserstoff durch *D* eintreten gelassen, und dies wurde häufig genug wiederholt, um den Partialdruck des Sauerstoffes auf einen zu vernachlässigenden Betrag zu bringen. Während dieser ganzen Behandlung war der Hahn *K* offen, so dass das Rohr *L*, die Gasbürette *N* und das Manometer *M* ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt wurden. Darauf wurde Titanosulfat in den Apparat eintreten gelassen und die Luftpumpe von neuem angelegt, bis der vom Manometer angezeigte Druck von der gewünschten Grössenordnung war. Der Hahn *F* wurde dann geschlossen, und der ganze Apparat stand unter einem gewissen verminderten Druck. Das Niveaurohr *L* wurde nun gehoben, bis eine Marke an seinem untern Ende dem obern Teil der Gasbürette gegenüber stand. Die Wasserniveaux wurden eingestellt, so dass das Wasser in beiden Schenkeln in gleicher Höhe, und das Wasser im Niveaurohr *L* bei der erwähnten Marke stand. Das Volumen wurde jetzt abgelesen und der Dreiweghahn *K* so gestellt, dass die Verbindung zwischen *L* und dem Apparat aufgehoben wurde, während *M* mit dem Reaktionsgefäss verbunden blieb. Der Rührer wurde dann in Bewegung gesetzt, und sobald Gasentwicklung stattfand, fiel die Wasseroberfläche langsam in der Gasbürette und stieg in *L*. Durch langsames Senken von *L* und Ausfliessenlassen von Wasser war es möglich, den Druck im Reaktionsgefäss innerhalb eines Millimeters konstant zu halten. Um eine Ablesung zu machen, musste das Wasser wieder in beiden Schenkeln auf gleiche Höhe und in *L* auf das Niveau der festen Marke gebracht werden. Der Druck, bei dem die Ablesung vorgenommen wurde, war dann gleich demjenigen zu Beginn des Versuches. Natürlich musste, damit beim Einstellen der Niveaux Wasser aus der Gasbürette ausfliessen konnte, der Auslauf *X* mit einem Kolben verbunden werden, der mittels einer Pumpe auf sehr niedrigem Druck gehalten wurde. Durch Einsetzen einer engen Kapillare und eines Hahnes zwischen Bürette und Kolben hatte man die Geschwindigkeit, mit der das Wasser aus der Bürette ausfliessen konnte, vollkommen in der Gewalt.

Mit diesem Apparat ist es möglich gewesen, die Reaktion bis zu niedrigen Drucken genau zu verfolgen, und die Konstanten sind ebenso gut wie bei Atmosphärendruck. Der einzige zu erwähnende Übelstand ist, dass die Zimmertemperatur über Nacht um mehrere Grade sank, wodurch eine gleichzeitige Zusammenziehung in dem konstanten Volumenschenkel *L* verursacht wurde. Wenn die Wasserhöhe auf die Marke in *L* eingestellt war, war daher der Druck niedriger als derjenige, bei dem die Versuche ausgeführt worden waren. Um dem ab-

zuhelfen, musste man deshalb warten, bis die Zimmertemperatur ihren frühern Wert angenommen hatte, oder aber den Hahn $K$ öffnen und das Niveaurohr einstellen, so dass der Druck im ganzen Apparat der gleiche war, während das Manometer den richtigen Druck anzeigte.

Versuch 117. Norm.-Versuch.
15·11 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ neu platiniert.
$k$ . 0·4343 = 0·0169
$V$ = 12·30 ccm
$\theta$ = 13·0°
$b$ = 759 mm

Versuch 118. Norm.-Versuch.
14·99 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ neu platiniert.
$k$ . 0·4343 = 0·0103
$V$ = 11·00 ccm
$\theta$ = 13·0°
$b$ = 759 mm.

Diese beiden Versuche 117 und 118 wurden natürlich im neuen Apparat ausgeführt, obgleich bei Atmosphärendruck.

Versuch 121.
8·48 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 119 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 11·20 | |
| 18 | 17·27 | |
| 23 | 19·23 | 0·0100 |
| 28 | 20·89 | 0·0098 |
| 33 | 22·30 | 0·0096 |
| 40 | 24·15 | 0·0096 |
| | | **0·0098** |

$V$ = 35·20
$\theta$ = 13·4°
$b$ = 416·4 mm.

Versuch 122.
8·97 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 8·55 | |
| 36 | 14·60 | |
| 42 | 15·97 | 0·0106 |
| 50 | 17·50 | 0·0109 |
| 57 | 18·53 | 0·0102 |
| 67 | 19·72 | 0·0101 |
| | | **0·0104** |

$V$ = 24·66
$\theta$ = 13·6°
$b$ = 577 mm.

Versuch 119.
8·46 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 118 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 11·40 | |
| 20 | 16·79 | |
| 25 | 18·08 | 0·0113 |
| 32 | 19·59 | 0·0111 |
| 41 | 21·05 | 0·0106 |
| 50 | 22·23 | 0·0104 |
| 60 | 23·51 | 0·0111 |
| | | **0·0107** |

$V$ = 27·40
$\theta$ = 13·0°
$b$ = 546·7 ccm.

Versuch 123.
5·99 ccm $Ti^{III}$ C. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ nach Versuch 122 mit Wasser gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 11·52 | |
| 15 | 19·00 | |
| 19 | 21·05 | 0·0105 |
| 23 | 22·97 | 0·0106 |
| 27 | 24·80 | 0·0109 |
| 31 | 26·60 | 0·0113 |
| 36 | 28·49 | 0·0113 |
| | | **0·0109** |

$V$ = 41·29
$\theta$ = 13·8°
$b$ = 292·2 mm.

| $t$ | $v$ | $k \cdot 0{\cdot}4343$ |
|---|---|---|
| Versuch 125. | | |
| 10·12 ccm $Ti^{III}C$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt. | | |
| 0 | 8·30 | |
| 20 | 12·85 | |
| 25 | 14·11 | 0·0109 |
| 31 | 15·15 | 0·0096 |
| 44 | 17·50 | 0·0104 |
| 51 | 18·57 | 0·0108 |
| 61 | 19·52 | 0·0104 |
| | | **0·0105** |
| $V$ = 23·50 ccm | | |
| $\theta$ = 13·3° | | |
| $b$ = 638·5 mm. | | |

| $t$ | $v$ | $k \cdot 0{\cdot}4343$ |
|---|---|---|
| Versuch 124. | | |
| 4·55 ccm $Ti^{III}C$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder $B$ nach 117 in $H_2SO_4$ erhitzt. | | |
| 0 | 6·92 | |
| 11 | 14·40 | |
| 14 | 17·00 | 0·0175 |
| 17 | 18·86 | 0·0157 |
| 21 | 21·05 | 0·0150 |
| 25 | 23·14 | 0·0150 |
| 35 | 27·20 | 0·0149 |
| | | **0·0155** |
| $V$ = 37·20 ccm | | |
| $\theta$ = 13·7° | | |
| $b$ = 209 mm. | | |

Die folgende Tabelle 8 zeigt den Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Tabelle 8.

| Zylinder | Versuch | Druck in mm | $k$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | 118 | 759 | **0·0103** | (Normalvers.) |
| | 125 | 638·5 | 0·0105 | |
| | 122 | 577 | 0·0104 | |
| | 119 | 546·7 | 0·0107 | |
| | 121 | 416·4 | 0·0098 | |
| | 123 | 292·2 | 0·0109 | |
| | | | **0·0105** | Mittel |
| $B$ | 117 | 759 | **0·0169** | (Normalvers.) |
| | 124 | 209 | 0·0155 | |

Innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler stimmen die Werte bei allen Drucken mit denjenigen der Normalversuche überein. Diese Versuche beweisen daher, dass Änderungen des Druckes von 209 bis 760 mm keinen messbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion haben. Da bereits gezeigt worden ist, dass die gemessene Geschwindigkeit diejenige eines Diffusionsvorganges ist, sollte man auch erwarten, sie unabhängig vom Druck zu finden, ausgenommen insofern, als Druckänderungen die Dicke der Schicht, durch welche die reagierenden Stoffe hindurchdiffundieren müssen, beeinflussen können. Es ist bereits (S. 657) bemerkt worden, dass das Gleichgewicht, falls man sich ihm von der $Ti^{IV}$-Seite nähert, einen andern Wert ergibt, wenn es nach dem Permanganattiter, als wenn es nach der verbrauchten Menge Wasserstoff gasometrisch berechnet wird. Eine ähnliche Abweichung ist in

den beiden Berechnungsmethoden zu finden, wenn sie auf die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse angewendet werden (vergl. Tabelle 9 Kolumne 5 und 8). So wird also der Widerspruch um so ausgesprochener, je mehr der Druck abnimmt. Es erhebt sich sofort

Tabelle 9.

| Versuch | ccm $Ti^{III}$-Lösung $C$ | Äquiv. $H_2$ in ccm | $H_2$ entw. in ccm | % $Ti^{IV}$ gasom. in ccm | Permang. in ccm | Äquiv. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ titriert | Druck in mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 125 | 10·12 | 29·88 | 12·17 | 40·8 | 16·36 | 18·33 | 38·7 | 638·5 |
| 119 | 8·46 | 24·97 | 10·96 | 43·8 | 13·66 | 15·31 | 39·05 | 546·7 |
| 121 | 8·43 | 24·88 | 12·53 | 50·0 | 12·55 | 14·06 | 43·5 | 416·4 |
| 123 | 5·99 | 17·72 | 10·90 | 61·5 | 7·34 | 8·22 | 53·6 | 292·2 |
| 124 | 4·55 | 13·46 | 9·98 | 74·1 | 4·67 | 5·23 | 61·1 | 209·0 |

die Frage, ob dieselbe Nebenreaktion beide Resultate beeinflusst. Im Falle der Reaktion:

$$Ti^{IV} + H \rightarrow Ti^{III} + H^{\cdot}$$

wurde nach S. 659, Tabelle 4, Kolonne 5 und 8 eine weit grössere Menge Wasserstoff absorbiert, als notwendig gewesen wäre, falls das von ihm erzeugte $Ti^{III}$ ursprünglich als Titanisulfat vorgelegen hätte. Es muss daher eine erhebliche Menge einer höhern Oxydationsstufe des Titans vorhanden sein, und diese muss erst zu $Ti^{IV}$ und später zu $Ti^{III}$ reduziert werden. Zwei Ionen, bzw. die entsprechenden Oxydationsstufen des Titans können möglicherweise diese Komplikation verursachen, entweder $TiO_4''$ oder $Ti^x$, wo $x$ grösser als 4 ist. Das erstere wird nach den Gleichungen:

$$TiO_4'' + 6H^{\cdot} = Ti^{IV} + 3H_2O + O$$
$$O + H_2 = H_2O$$

reduziert werden. Die Reduktion des zweiten Ions könnte folgendermassen verlaufen:

$$Ti^x + (x-4)H = Ti^{IV} + (x-4)H^{\cdot}.$$

Manchot und Richter[1]) haben schon gezeigt, dass $Ti^{III}$-Salze, mit Alkali gefällt und mit Sauerstoff geschüttelt, zweimal soviel Sauerstoff absorbieren als nötig ist, um die $Ti^{III}$ zu $Ti^{IV}$-Salze zu oxydieren. Sie haben auch Beweise vorgelegt, um die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu bestätigen. Sogar in saurer Lösung fanden sie, dass eine grössere Menge Sauerstoff absorbiert wurde, als nötig war, um alles vorhandene $Ti^{III}$-Salz zu oxydieren, und vermuteten, dass auch hier Wasserstoffsuperoxyd die Störung verursachte.

Jedoch scheint es mir sehr zweifelhaft, ob sich messbare Mengen von $H_2O_2$ in so stark konzentrierten Lösungen, wie ich sie in meinen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. [1] **39**, 320 (1906).

Experimenten gebrauchte, bilden könnten, obgleich diese Annahme den Mehrverbrauch von Wasserstoff sehr leicht erklären kann. Viel schwerer ist die Erklärung, dass $H_2O_2$ auch in den Experimenten, die unter vermindertem Druck ausgeführt wurden, die störende Ursache ist. Die Differenzen zwischen $\%\ Ti^{IV}$, die sich aus der Menge des entwickelten Gases und aus dem Permanganattiter, wie in Tabelle 9, Kolumne 5 und 8 gezeigt ist, berechnen, werden bei Druckverminderung immer grösser. In diesem Fall kann keine Luftoxydation während der Versuche stattfinden, und die Annahme, dass Wasserstoffsuperoxyd sich in einer so stark sauern Lösung, in einer Wasserstoffatmosphäre, und bei dem Vorhandensein eines Metalls, welches für seine zersetzende Wirkung auf dieses Superoxyd so bekannt ist, bilden würde, scheint mir sehr unwahrscheinlich.

Die Annahme einer höherwertigen $Ti^x$-Stufe ($x$ grösser als 4) scheint noch immer diese Resultate am besten zu erklären. Das Gleichgewicht:

$$Ti^{IV} + (x-4)\,H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{x} + (x-4)\,H$$

wird durch den Wasserstoffdruck in derselben Weise wie die Hauptreaktion beeinflusst werden, d. h. grössere Mengen des höher oxydierten Stoffes werden gebildet, wenn man den Druck erniedrigt.

Ein Versuch war auch angestellt, um zu erfahren, ob das Verhältnis zwischen dem $Ti^{III}$- und $Ti^{IV}$-Salz proportional dem Wasserstoffdrucke oder der Quadratwurzel daraus ist. Jedoch ist in diesem Fall der Versuchsfehler bei der Titration in verdünnter Lösung zu gross, um vertrauenswürdige Schlüsse zu ziehen. Da der Rührer gross war, war es unmöglich, eine geringe Oxydation des $Ti^{III}$-Salzes durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, und es sind die Werte der Permanganattitration etwas zu niedrig. Dieser Fehler kann in verdünnten Lösungen relativ gross werden.

Jedoch ist zu berücksichtigen, dass dieser Titrationsfehler die schon erwähnte Abweichung zwischen Kolumne 5 uud 8 der Tabelle 9 eher vermindert als verursacht hätte und daher in keiner Weise unsere Annahme einer höhern Oxydationsstufe beeinflusst.

### Versuche mit Titanochlorid ($Ti^{III}D$).

Das Chlorid ist auf ganz ähnliche Weise wie das Sulfat dargestellt worden, abgesehen davon, dass die zur Reduktion verwendete Kathode aus Kohle bestand. Mit Ausnahme zweier Gleichgewichtsversuche, die mit 2-norm. $HCl$ ausgeführt wurden, sind zu allen Versuchen mit $Ti^{III}D$ je 275 ccm 1-norm. $HCl$ als verdünnende Säure verwendet worden.

Versuch 138. Normalversuch.

10 ccm $Ti^{IV}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

0·4343 $k$ = 0·0087
$V$ = 25·20 ccm
$\theta$ = 14°
$b$ = 742·2 mm.

Versuch 140.

15·11 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 5·30 | |
| 35 | 15·49 | |
| 39 | 16·67 | 0·0097 |
| 44 | 18·00 | 0·0097 |
| 49 | 19·14 | 0·0095 |
| 54 | 20·20 | 0·0095 |
| 59 | 21·18 | 0·0096 |
| 65 | 22·19 | 0·0096 |
| | | **0·0096** |

$V$ = 29·30 ccm
$\theta$ = 14·0°
$b$ = 744·5 mm.

Versuch 146.

14·98 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 4·10 | |
| 21 | 12·20 | |
| 26 | 14·19 | 0·0110 |
| 31 | 15·98 | 0·0112 |
| 36 | 17·60 | 0·0113 |
| 42 | 19·22 | 0·0113 |
| 48 | 20·60 | 0·0113 |
| 54 | 22·14 | 0·0112 |
| | | **0·0112** |

$V$ = 28·85 ccm
$\theta$ = 13·4°
$b$ = 757 mm.

Versuch 136.

15·10 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 5·86 | |
| 24 | 12·63 | |
| 29 | 14·29 | 0·0089 |
| 34 | 15·69 | 0·0086 |
| 41 | 17·69 | 0·0090 |
| 48 | 19·35 | 0·0091 |
| | | **0·0089** |

$V$ = 29·60 ccm
$\theta$ = 13·9°
$b$ = 752·1 mm.

Versuch 142. Normalversuch.

10 ccm $Ti^{IV}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder neu platiniert.

0·4343 $k$ = 0·0100
$V$ = 25·10 ccm
$\theta$ = 13·2°
$b$ = 759·2 mm.

Versuch 148.

14·98 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 3·40 | |
| 17 | 9·91 | |
| 23 | 11·52 | 0·0099 |
| 28 | 13·50 | 0·0105 |
| 33 | 15·21 | 0·0105 |
| 39 | 17·10 | 0·0104 |
| 44 | 18·45 | 0·0108 |
| 50 | 19·82 | 0·0108 |
| | | **0·0105** |

$V$ = 28·30 ccm
$\theta$ = 13·3°
$b$ = 748·2 mm.

Versuch 150.

15·02 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ gewaschen.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 5·30 | |
| 27 | 16·13 | |
| 32 | 17·68 | 0·0111 |
| 38 | 19·33 | 0·0112 |
| 44 | 20·81 | 0·0115 |
| 50 | 22·02 | 0·0115 |
| 54 | 23·23 | 0·0115 |
| | | **0·0113** |

$V$ = 29·04 ccm
$\theta$ = 13·2°
$b$ = 757·6 mm.

Versuch 154. Normalversuch.

10 ccm $Ti^{IV}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

0·4343 $k$ = 0·0103
$V$ = 25·18 ccm
$\theta$ = 13·2°
$b$ = 755·8 mm.

Versuch 158.

15·05 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 4·05 | |
| 22 | 12·02 | |
| 24 | 13·60 | 0·0100 |
| 31 | 14·69 | 0·0108 |
| 35 | 15·71 | 0·0098 |
| 39 | 16·70 | 0·0099 |
| | | **0·0101** |

$V$ = 26·60 ccm
$\theta$ = 13·6°
$b$ = 753 mm.

Versuch 141.

15·01 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 7·35 | |
| 34 | 17·90 | |
| 38 | 19·12 | 0·0105 |
| 43 | 20·52 | 0·0106 |
| 48 | 21·80 | 0·0108 |
| 53 | 22·89 | 0·0107 |
| 58 | 23·89 | 0·0108 |
| | | **0·0107** |

V = 31·20 ccm
$\theta$ = 14·0°
$b$ = 744·5 mm.

Versuch 152.

15·26 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 4·10 | |
| 17 | 10·30 | |
| 22 | 12·20 | 0·0096 |
| 27 | 13·90 | 0·0096 |
| 33 | 15·72 | 0·0096 |
| 39 | 17·34 | 0·0096 |
| 46 | 19·00 | 0·0097 |
| | | **0·0096** |

$V$ = 28·50 ccm
$\theta$ = 13·2°
$b$ = 760 mm.

Versuch 156.

15·00 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $A$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 4·20 | |
| 29 | 14·46 | |
| 35 | 15·78 | 0·0102 |
| 41 | 16·82 | 0·0097 |
| 47 | 18·01 | 0·0105 |
| 53 | 18·85 | 0·0104 |
| 60 | 19·79 | 0·0106 |
| | | **0·0103** |

$V$ = 24·50 ccm
$\theta$ = 13·1°
$b$ = 753 mm.

Versuch 139. Normalversuch.

10 ccm $Ti^{IV}B$. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhitzt.
0·4343 $k$ = 0·0095
$V$ = 25·50 ccm
$\theta$ = 14·0°
$b$ = 742·2 mm.

Versuch 143.
15·09 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | $k$ . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 4·20 | |
| 25 | 16·12 | |
| 30 | 17·82 | 0·0098 |
| 36 | 19·46 | 0·0093 |
| 41 | 20·91 | 0·0097 |
| 47 | 22·31 | 0·0097 |
| 53 | 23·65 | 0·0099 |
| | | **0·0097** |

$V$ = 32·06 ccm
$\theta$ = 13·3°
$b$ = 748·2 mm.

Versuch 155. Normalversuch.

10 ccm $Ti^{IV}B$ 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder $B$ neu platiniert.
0·4343 $k$ = 0·0062
$V$ = 32·70 ccm
$\theta$ = 13·2°
$b$ = 755·8 mm.

Versuch 157.
15·00 ccm $Ti^{III}D$.
Zylinder $B$ in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 4·30 | |
| 24 | 10·32 | |
| 30 | 11·53 | 0·0064 |
| 36 | 12·70 | 0·0066 |
| 43 | 13·91 | 0·0066 |
| 49 | 14·93 | 0·0064 |
| | | **0·0065** |

$V$ = 24·52
$\theta$ = 13·1°
$b$ = 753 mm.

Die obigen Resultate sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt, welche einen Vergleich der Chloridversuche $Ti^{III}D$ mit den Sulfatversuchen („Normalversuchen") gibt:

Tabelle 10.

| Versuch | 0·4343 $k$ | Bemerkungen | Mittlerer %ischer Unterschied |
|---|---|---|---|
| 136 | 0·0089 | | |
| 138 | 0·0087 | Normalversuch | 6 % |
| 140 | 0·0096 | | |
| 142 | 0·0100 | Normalversuch | |
| 146 | 0·0112 | | |
| 148 | 0·0105 | | |
| 150 | 0·0113 | | 3 % |
| 152 | 0·0096 | | |
| 154 | 0·0104 | Normalversuch | |
| 156 | 0·0103 | | |
| 158 | 0·0101 | | |
| 139 | 0·0095 | Normalversuch | |
| 141 | 0·0107 | | 7 % |
| 143 | 0·0097 | | |
| 155 | 0·0062 | Normalversuch | 5 % |
| 157 | 0·0065 | | |
| | | | Mittel: 5 % |

Der mittlere Unterschied zwischen Chlorid und Sulfat in den Geschwindigkeitskonstanten beträgt also nur 5%, eine unter den Versuchsbedingungen kaum erhebliche Grösse. Diese geringe Zunahme der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erklärt sich wahrscheinlich aus der grössern Ionisation und grössern Diffusionsgeschwindigkeit des Chlorids.

Der Unterschied des Gleichgewichts des Chlorides von dem des Sulfates ist dagegen viel ausgesprochener gewesen. Das Chlorid ergab in Gegenwart von 1-norm. *HCl* die folgenden Werte für das Gleichgewicht:

Tabelle 11.

| Versuch | *Ti*-Lösung *D* in ccm | Äquival. $H_2$ in ccm | Entwickelt $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ gasometr. | Permanganat in ccm | Äquival. $H_2$ in ccm | % $Ti^{IV}$ titriert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verdünnende Säure = 275 ccm 1-norm. *HCl*. | | | | | | | |
| 132 | 15·00 | 42·94 | 23·13 | 53·9 | 17·90 | 20·05 | 53·4 |
| 133 | 15·03 | 43·02 | 32·72 | 52·8 | 18·14 | 20·32 | 52·8 |
| 135 | 11·47 | 32·83 | 18·31 | 55·8 | 13·62 | 15·26 | 53·6 |
| 136 | 15·10 | 43·18 | 23·30 | 53·9 | 18·02 | 20·19 | 53·3 |
| 137 | 15·05 | 43·04 | 23·00 | 53·4 | 18·15 | 20·33 | 52·9 |
| 140 | 15 11 | 43·20 | 22·86 | 53·0 | 18·34 | 20·55 | 52·4 |
| 142 | 14·98 | 42·89 | 23·32 | 54·4 | 18·05 | 20·22 | 52·9 |
| | | | | **54·0** | | | **53·0** |
| Verdünnende Säure = 275 ccm 2-norm. *HCl*. | | | | | | | |
| 130 | 20·06 | 57·42 | 15·87 | 27·6 | 37·73 | 42·27 | 26·4 |
| 131 | 20·04 | 57·36 | 15·37 | 26·8 | 37·41 | 41·92 | 26·8 |
| | | | | **27·2** | | | **26·6** |

In Gegenwart von 1-norm. *HCl* liegt das Gleichgewicht bei ungefähr 53% $Ti^{IV}$, in Gegenwart von 2-norm. *HCl* bei ungefähr der Hälfte dieses Wertes. Der starke Einfluss der konzentriertern Säure ist wahrscheinlich nicht so sehr in der Wirkung auf die Dissociation als vielmehr in der Neigung zur Bildung von Komplexionen mit der Säure zu suchen. Es wird auch bemerkt werden, dass die Prozentzahl, die aus dem entwickelten Wasserstoff gasometrisch berechnet worden ist, etwas höher ist, als die durch den Permanganattiter gegebene. Dies beruht wahrscheinlich auf der Neigung des Permanganats, in so stark sauern Lösungen selbst in Gegenwart beträchtlicher Mengen Manganosulfat etwas Salzsäure zu oxydieren.

### Die Reduktion von *HCN* zu Methylamin.

Die auffallende und merkwürdige Ähnlichkeit zwischen kolloiden Metallen und Fermenten ist von Bredig[1]) und seinen Schülern ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31,** 258 (1899); **37,** 1 u. 323 (1901); **66,** 162 (1909); **70,** 34 (1910). Anorganische Fermente S. 68.

gehend untersucht worden. Sie haben gefunden, dass 1 Mol *HCN* in 13 Millionen Litern ausreicht, die Geschwindigkeit der Zersetzung von $H_2O_2$ durch kolloide Metalle auf die Hälfte herabzusetzen, und dass nach einiger Zeit eine „Erholung" von dieser „Vergiftung" der Katalyse eintreten kann. Jablczynski[1]) hat ebenfalls die Wirkung dieses Giftes auf die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H$$

untersucht, indem er sich eines platinierten Bleches als Katalysator bediente. Er fand eine viel weniger ausgesprochene Giftwirkung, und überdies bekam er nach 43 Stunden keine Anzeichen einer „Erholung", wie eine solche bei der oben erwähnten kolloiden Katalyse gefunden worden ist. Die vorliegenden Versuche wurden in der Erwartung aufgenommen, dieses Ergebnis auch bei *Ti* bestätigen zu können. Das Resultat war unerwartet. Es wurde kein Zeichen einer Vergiftung erhalten, aber anderseits ist gefunden worden, dass *HCN* in Gegenwart von Wasserstoff und platiniertem Platin vollkommen zu Methylamin reduziert wird.

Versuch 167. Normalversuch.
15 ccm $Ti^{III}$ *E*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder *A* neu platiniert.

$0{\cdot}4343\,k = 0{\cdot}0099$
$V = 14{\cdot}97$ ccm
$\theta = 14{\cdot}1°$
$b = 756{\cdot}5$ mm.

Versuch 166. Normalversuch.
15 ccm $Ti^{III}$ *E*. 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder *B* frisch platiniert.

$0{\cdot}4343\,k = 0{\cdot}0037$
$V = 14{\cdot}97$ ccm
$\theta = 14{\cdot}1°$
$b = 756{\cdot}5$ mm.

Was die Ausführung des Versuches mit *HCN* betrifft, so wurde folgende Methode verwendet. Zu der verdünnenden Säure wurde eine bestimmte Menge $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-norm. *KCN* gefügt. Dann wurde der Rührer in die richtige Stellung gebracht und 30 Minuten lang Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Während des grössern Teils der Zeit wurde der Rührer in schneller Umdrehung erhalten, um den Wasserstoff mit der vorhandenen *HCN* in enge Berührung zu bringen. Der Wasserstoffstrom wurde dann unterbrochen, und die $Ti^{III}$-Lösung eingeführt. Der Rest des Versuches wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Versuch 168 zeigt nichts Abnormes im Verhalten. Die Konstante ist aber zweimal so gross, wie im Normalversuch. Obgleich der Endwert berechnet worden ist, hatte die Reaktion beinahe ihr Ende erreicht (das Achtfache der Zeit, die zur Zersetzung der Hälfte not-

[1]) Loc. cit. S. 81.

wendig war), als beim gleichzeitigen Versuch 169 ein unvorhergesehenes Ereignis eintrat und daher beide miteinander gekoppelte Rührer stillegte.

**Versuch 168.**

15·00 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1 norm. $H_2SO_4$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. *KCN*. Zylinder *B* nach Versuch 166 in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 7·30 | |
| 31 | 13·97 | |
| 39 | 14·92 | 0·0066 |
| 47 | 15·92 | 0·0072 |
| 56 | 16·89 | 0·0075 |
| 64 | 17·60 | 0·0075 |
| | | **0·0072** |

$[V] = 22{\cdot}27$ ccm
$\theta = 14{\cdot}2°$
$b = 756{\cdot}5$ mm
0·4343 *k* (Normalversuch) = 0·0037.

**Versuch 169.**

15·00 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *KCN*. Zylinder *A* nach Versuch 167 in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* | *k* . 0·4343 |
|---|---|---|
| 0 | 8·3 | |
| 15 | 13·4 | |
| 23 | 15·0 | |
| 29 | 15·82 | |
| 38 | 16·22 | |
| 48 | 16·32 | |

In Versuch 169 wurde nämlich zunächst eine rasche Entwicklung erhalten, und diese nahm stetig bis Null ab. Nach dreiviertel Stunden begann aber das Volumen des Gases in der Bürette langsam abzunehmen, bis Wasser von der Bürette und Quecksilber vom Quecksilberverschluss in das Reaktionsgefäss eingesogen wurden, so dass das Abbrechen des Versuchs notwendig wurde. Es war aus Versuch 168 ganz klar, dass keine Vergiftung eingetreten war, obgleich es schwer war, die Gasabsorption in Versuch 169 zu erklären. Da es möglich erschien, dass irgend ein Teil dieses Apparates nicht richtig funktionierte, wurden nochmals zwei Normalversuche ausgeführt. Sie ergaben:

**Versuch 170. Normalversuch.**

15·06 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *B* nach Versuch 168 in $H_2SO_4$ erhitzt.

$k$ . 0·4343 = 0·0031
$V = 14{\cdot}90$ ccm
$\theta = 14{\cdot}2°$
$b = 760{\cdot}3$ mm.

**Versnch 171. Normalversuch.**

15·05 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. Zylinder *A* nach Versuch 169 in $H_2SO_4$ erhitzt.

0·4343 $k$ = 0·0105
$V = 21{\cdot}40$ ccm
$\theta = 14{\cdot}0°$
$b = 760{\cdot}3$ mm.

Die erhaltenen Werte stimmen mit denjenigen der frühern Normalversuche 167 und 166 leidlich überein und zeigen, dass das obige Resultat in Versuch 169 nicht auf einen Fehler des Apparates zurückzuführen ist.

Es galt nun zunächst eine Wiederholung der Resultate der beiden Versuche in Gegenwart von *KCN*.

**Versuch 172.**

15·07 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. *KCN*. Zylinder *B* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* | 0·4343 *k* |
|---|---|---|
| 0 | 6·30 | |
| 16 | 11·50 | |
| 21 | 12.93 | 0·0137 |
| 27 | 14·51 | 0·0145 |
| 34 | 16·01 | 0·0149 |
| | | 0·0144 |

$[V] = 21{\cdot}30$ ccm
$\theta = 14°$
$b = 760{\cdot}3$ mm.

**Versuch 173.**

15·03 ccm $Ti^{III}$ *E.* 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *KCN*. Zylinder *A* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| *t* | *v* |
|---|---|
| 0 | 7·5 |
| 23 | 9·92 |
| 29 | 10·28 |

Es war wieder notwendig, den Versuch 173 abzubrechen, bevor das Gasvolumen in Versuch 172 konstant war. Es waren ungefähr 20 ccm entwickelt worden, als der Versuch aus demselben Grunde wie vorher beendet werden musste. Im gleichzeitigen Versuch 173 begann nämlich wieder nach 30 Minuten das Gasvolumen in der Bürette langsam abzunehmen, und nach zwei Stunden begann das Wasser in der Bürette in das Reaktionsgefäss übergesaugt zu werden. Das Verhalten der Versuche 168 und 169 ist hierdurch also praktisch reproduziert worden. In Versuch 172 finden wir eine Konstante, deren Wert das Vierfache des normalen ausmacht, und in dem Versuch 173 setzt wieder die merkwürdige Absorption ein. Es war deshalb klar, dass Wasserstoff in beträchtlicher Menge absorbiert wurde, und das konnte nur bedeuten, dass eine Reduktion in solchem Umfange stattfand, dass, obgleich die eine Reaktion ($Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$) 15 ccm Wasserstoffgas in Freiheit setzte, das Gesamtresultat in einer Volumenverminderung bestand. Die Annahme einer Reduktion von *HCN* zu $CH_3NH_2$ würde daher die starke beobachtete Absorption erklären. Wie aber verhält es sich mit den beiden Versuchen, in denen keine Absorption eintrat, sondern die Konstante eine Zunahme zeigte? Hier waren, um die vorhandene *HCN* zu reduzieren, nur 4 ccm Wasserstoff notwendig, und der grösste Teil davon konnte bereits absorbiert worden sein, während die Rührer in Umdrehung gehalten wurden, und Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde. Das so gebildete Methylamin wirkte möglicherweise als positiver Katalysator auf die Reaktion $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$,

so dass das Gesamtresultat in einer Zunahme der Geschwindigkeit der Reaktion bestand, und eine Absorption nicht zu beobachten war.

Falls eine solche Hypothese haltbar ist, sollte es daher möglich sein, eine Lösung von *HCN* in Gegenwart von platiniertem Platin zu Methylamin zu reduzieren, auch ohne Gegenwart von Titan. Ein qualitativer Versuch zeigte, dass dies beträchtlich der Fall ist, denn es trat in einigen Stunden eine Absorption von 6·5 ccm Wasserstoff ein, wenn alle Versuchsbedingungen wie früher waren, ausgenommen, dass die *HCN*-Lösung an Stelle der $Ti^{III}$-Lösung trat. In Versuch 175 ist es mir gelungen, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCN* quantitativ zu Methylamin zu reduzieren, wobei ich auch eine befriedigende monomolekulare Konstante für die neue Reaktion erhielt. In diesem Versuch wurde die *KCN*-Lösung eingeführt, nachdem 45 Minuten lang Wasserstoff durch den Apparat geführt, die gewöhnlichen Bürettenablesungen gemacht und der Rührer in Bewegung gesetzt worden war.

Versuch 175.
10 ccm $^1/_{10}$-norm. *KCN*.
275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$.
Zylinder *A* in $H_2SO_4$ erhitzt.

| $t$ | $v$ | 0·4343 $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | |
| 32 | 5·85 | |
| 40 | 7·29 | 0·00190 |
| 48 | 8·67 | 0·00190 |
| 56 | 10·10 | 0·00192 |
| 64 | 11·53 | 0·00197 |
| | | **0·00192** |

$V = 48{\cdot}00$ ccm
$\theta = 13{\cdot}9°$
$b = 762$ mm.

Um 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCN* quantitativ zu Methylamin zu reduzieren, sind 47·0 ccm Wasserstoff erforderlich, während ich in Wirklichkeit eine Absorption von 48 ccm erhielt. Diese Übereinstimmung ist hinreichend befriedigend. Die verdünnte Lösung wurde dann auf 50 ccm konzentriert und der Säureüberschuss mit Natronlauge neutralisiert, natürlich unter angemessenen Vorsichtsmassregeln gegen Temperatursteigerung. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge und Schütteln konnte der deutlich und gut erkennbare Geruch von Methylamin wahrgenommen werden. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung wurde eine reichliche Entwicklung eines alkalischen Gases erhalten, so dass ein Streifen Lackmuspapier rasch und vollständig gebläut wurde. Schliess-

lich wurde die Carbylaminreaktion ausgeführt, und das Resultat war unzweifelhaft. Niemals während dieser Probe wurde das geringste Anzeichen für die Gegenwart von Spuren von *HCN* erhalten. Diese Proben genügen, um die Reduktion von *HCN* zu $CH_3NH_2$ durch Wasserstoff und platiniertes Platin zu beweisen.

Was die bereits erwähnte mögliche Beschleunigung der andern Reaktion durch die Gegenwart von Methylamin anbetrifft, so möchte Verfasser diese Ansicht aus folgendem Grunde mit einer gewissen Zurückhaltung vorbringen. Es wurde ein Versuch ausgeführt, indem das Reaktionsgemisch aus 275 ccm 1-norm. $H_2SO_4$, 15 ccm $Ti^{III}E$ und 10 ccm $^1/_{100}$-norm. Methylaminsulfat bestand. Indessen war keine Erhöhung der Geschwindigkeit zu bemerken, denn die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante war sogar etwas niedriger als in dem Normalversuch. Immerhin ist es möglich, dass Spuren einer organischen Verunreinigung in dem benutzten Methylaminsulfat enthalten waren, und dass die Giftwirkung dieser Verunreinigung die beschleunigende Wirkung des Methylaminsulfates übertraf. Zur Entscheidung dieses Punktes sind noch weitere Versuche notwendig. Die Verhältnisse erinnern stark an die verstärkte katalytische Aktivität des nach *CO*-Vergiftung[1]) „erholten" Platins.

Es entsteht nun die Frage, inwieweit diese Resultate mit frühern Versuchen im Widerspruch stehen. Was die durch Bredig und seine Schüler[2]) wohlbegründeten *HCN*-Vergiftungsversuche bei der Kolloidkatalyse von $H_2O_2$ anbetrifft, so besteht zwischen den Ergebnissen nicht der mindeste Widerspruch. In dem einen Fall haben wir es mit einer Katalyse, durch ein kolloides Metall, wobei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, zu tun, im andern Fall findet die Katalyse an der Oberfläche eines festen Katalysators statt, und der Vorgang ist eine Wasserstoffentwicklung. Diese Versuche scheinen vielmehr den wesentlichen Unterschied in der Natur der beiden Katalysen hervorzuheben.

Viel schwerer ist es, diese Ergebnisse mit denjenigen von Jablczynski[3]) in Einklang zu bringen. Es ist natürlich unmöglich, dass sein Platin nicht imstande war, eine Reduktion zu bewirken, die das meinige herbeizuführen vermochte. Die meisten seiner Versuche wurden mit mässig verdünnten *KCN*-Lösungen ausgeführt, so wie sie von mir in den Versuchen 168 und 172 benutzt wurden. Hier wird, da das zur Reduktion des vorhandenen *HCN* zu $CH_3NH_2$ erforderliche Wasserstoffgasvolumen klein ist, keine Volumenverminderung bemerk-

[1]) Vergl. K. Ikeda. Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 26 (1901).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

bar. Bei den Versuchen, bei denen er 10 ccm $^1/_{10}$-norm. *KCN* verwendete, ist es nicht unwahrscheinlich, dass er seine Geschwindigkeitsmessungen auf die Zeit beschränkte, während welcher die Menge des bei der Reaktion

$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H$$

entwickelten Wasserstoffgases die zur Reduktion der *HCN* erforderliche Wasserstoffmenge überwog. Was als Giftwirkung erschien, war dann in Wirklichkeit der Unterschied zweier entgegengesetzter Geschwindigkeiten.

Es liegt kein theoretischer Grund vor, aus welchem die verschiedenen aromatischen und aliphatischen Nitrile unter denselben Bedingungen, unter denen sich die Reduktion von *HCN* vollzieht, nicht ebenfalls reduziert werden sollten. Verfasser hofft, diese Versuche in der angedeuteten Richtung bald fortsetzen zu können, denn dies scheint eine einfache und bequeme Methode zur Erlangung reiner primärer Amine aus den Nitrilen zu sein[1]).

### Theorie der Katalyse.

Den Anstoss zur systematischen Untersuchung von Problemen, die die Katalyse betreffen, verdanken wir W. Ostwald[2]). Seit der Veröffentlichung seiner Definition eines Katalysators als einer Substanz, die imstande ist, eine langsam verlaufende Reaktion zu beschleunigen oder zu verzögern[3]), sind zahlreiche katalytische Vorgänge einer sorgfältigen experimentellen Untersuchung unterzogen worden. Diese katalytischen Reaktionen können in homogene und heterogene eingeteilt werden, und die letztern sind es, mit denen wir uns jetzt befassen.

Zahlreiche Theorien sind aufgestellt worden, um die katalytische Beschleunigung vieler Reaktionen durch die Gegenwart solcher heterogener Substanzen wie Platin, Palladium, die Fermente usw. zu erklären. Die beiden wichtigsten dieser Theorien sind diejenige, die man die chemische, und diejenige, welche man die Oberflächenverdichtungstheorie nennen kann.

Die erstere von ihnen hat immer zahlreiche Anhänger gefunden. So nahm Schönbein[4]) an, dass die katalytische Wirkung von Bleiessig auf die Zersetzung von $H_2O_2$ auf einer abwechselnden Oxydation und

[1]) Vgl. H. Debus, Lieb. Ann. **128**, 200 (1863); R. Willstätter und E. W. Mayer. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1475 (1908); C. Paal und J. Gerum, ebenda **42**, 1553 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 139 (1888); **15**, 706 (1894); **19**, 160 (1896); **29**, 120 (1899); Grundriss d. allgem. Chemie (3. Aufl.) 514.

[3]) Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 493 (1898).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [1] **86**, 98 (1862).

Reduktion von Bleioxyd beruhte, und eine ähnliche Theorie der heterogenen Katalyse von $H_2O_2$ und von Knallgas durch Platin ist zu verschiedenen Zeiten von de la Rive[1]), Fairlay[2]), Berthelot[3]), Schöne[4]), Bayley[5]), Bodenstein[6]), Haber[7]), Euler[8]) und Bredig[9]) vertreten worden. Letzterer schreibt in seiner Abhandlung über „Anorganische Fermente" zusammenfassend: „Die Habersche Anschauung, dass die Platinkatalyse des $H_2O_2$ in einer stufenweisen Reduktion und Oxydation desselben nach den Gleichungen:

$$y\,H_2O_2 + n\,Pt = Pt_nO_y + y\,H_2O$$
$$Pt_n\,O_y + y\,H_2O_2 = n\,Pt + y\,H_2O + y\,O_2$$

besteht, scheint mir in der Tat die zurzeit beste Darstellung der Erscheinungen."

Die gleiche Theorie der chemischen Verbindung von Ferment und Substrat[10]) ist häufig von denjenigen aufgestellt worden, die verschiedene Enzyme als Katalysatoren benutzten. Dakin[11]) erhielt bei der Hydrolyse optisch aktiver Ester mittels Lipase Resultate, die sich seiner Ansicht nach nur auf Grund der schon öfter gemachten Annahme erklären lassen, dass das Enzym optisch aktiv ist und mit dem Substrat eine Additionsverbindung eingeht. Der verzögernde Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei Enzymen, wie er von V. Henri und von F. Armstrong[12]) (z. B. von Fruktose auf Invertase) beobachtet worden ist, und der von den Zersetzungsprodukten ausgeht, ist ebenfalls einer dem Reaktionsprodukt zukommenden Eigenschaft, sich mit dem Enzym zu verbinden und es so der Aktionssphäre zu entziehen, zugeschrieben worden.

Wenden wir uns jetzt der zweiten Theorie zu, so finden wir, dass auch diese eine grosse Zahl von Anhängern gehabt hat. Nach dieser

---

[1]) Pogg. Ann. **46**, 489.

[2]) Journ. Chem. Soc. [2] **31**, 1 und 135.

[3]) Compt rend. **125**, 271; Ann. Chim. Phys. [7] **13**, 30. Vgl. Bodländer: Über langsame Verbrennung, S. 392.

[4]) Lieb. Ann. **192**, 285; **193**, 241.

[5]) Phil. Mag. [5] **7**, 126; Jahresber. 1879, S. 180.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 690 (1899).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 39; Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 515 (1900).

[8]) Öfvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. 1900, 267.

[9]) Anorg. Fermente, S. 44.

[10]) V. Henri, Lois générales de l'action des Diastases. Thèse 1903, 38, O. Sullivan und Tompson, Journ. Chem. Soc. **57**, 834 (1890).

[11]) Journ. of Physiol. **30**, 253 (1904).

[12]) Proc. Roy. Soc. **73**, 520 (1904).

Auffassung hat der heterogene Katalysator das Vermögen, die reagierenden Stoffe zu konzentrieren, so dass die Reaktion mit grösserer Geschwindigkeit verlaufen kann. Faraday[1]) nahm tatsächlich an, dass bei der Knallgaskatalyse die Gase infolge grösserer Löslichkeit im Katalysator selbst so konzentriert waren, dass die sonst langsame Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit zu verlaufen vermochte. Ähnliches erörtern Bredig und Findlay[2]). J. J. Thomson[3]) dagegen erblickte nicht in Löslichkeits-, sondern in Oberflächenspannungswirkungen die Ursache der erhöhten Konzentration. Spring[4]), Bodländer[5]), Bodenstein[6]), Euler[7]), Henri[8]) und Bayliss[9]) sind ebenfalls zu dem Schluss gelangt, dass eine solche Oberflächenkonzentration bei katalytischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielen muss.

Wenn man die sogenannte chemische Theorie betrachtet, so sieht man, dass darin nicht nur die Annahme eines Zwischenproduktes gemacht wird, sondern dass sie auch die stillschweigende Annahme in sich schliesst, dass die Reaktion auf diesem Wege schneller verläuft als auf dem direkten. Wie Ostwald bereits bemerkt hat, wird, falls die zweite dieser Bedingungen nicht erfüllt ist, das Zwischenprodukt ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion sein. Bei der heterogenen Katalyse ist bisher nur in einem einzigen Falle ein sicherer Beweis für die Existenz eines derartigen Zwischenproduktes (vermutlich $Hg_2O_2$) erbracht worden, nämlich bei der von Antropoff[10]) so ausgezeichnet bearbeiteten periodischen Katalyse von $H_2O_2$ durch Quecksilber. Aber bei der katalytischen Zersetzung von $H_2O_2$ mittels Platin, sowohl in der Gestalt des Kolloids wie auch des festen Metalles, ist noch kein direkter Beweis für die Existenz eines solchen Zwischenproduktes — in diesem Falle voraussichtlich eines Oxydes — erbracht worden. Man könnte z. B. dagegen die Beobachtungen von Fortner[11]) anführen, dass kolloides Palladium, welches vorher mit Wasserstoff behandelt worden ist, sich für die katalytische Zersetzung von $H_2O_2$ weit wirksamer erweist, als

---

[1]) Phil. Trans. 1834. Ostwalds Klassiker **87**, 25.
[2]) Anorganische Fermente, S. 92.
[3]) Applic. of Dyn. S. 206, 236.
[4]) Bull. de l'Acad. Belg. [3] **30**, 37.
[5]) Über langsame Verbrennung, S. 425, 429—431.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1907); Chem. Zeit. II, 1902, 1075.
[7]) Loc. cit.
[8]) Z. f. Elektroch. **11**, 790 (1905).
[9]) Nature of Enzyme Action 1908, 14.
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 513 (1908).
[11]) Bredig und Fortner, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 798 (1904).

das nicht mit Wasserstoff behandelte Kolloid. So wurden mit dem erstern 96% des $H_2O_2$ in 18 Minuten zersetzt, mit dem letztern aber nur 25%. Paal und Amberger[1]) haben diese Versuche mit ähnlichem Ergebnis wiederholt und überdies gefunden, dass kolloide Lösungen von *Pt*, *Os* und *Ir*, die bei der katalytischen Zersetzung von $H_2O_2$ benutzt wurden, ebenfalls durch vorherige Behandlung mit Wasserstoff aktiviert werden.

Die Arbeit von Spear[2]), der die Geschwindigkeit der Zersetzung von $H_2O_2$ in Gegenwart von kolloiden Metallen unter Sauerstoffdrucken bis zu 200 Atm. gemessen hat, beweist die Oxydtheorie doch noch nicht sicher, obwohl er keinen messbaren Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit fand, wenn der Druck zunahm. Ein schlagenderer Beweis gegen die Oxydtheorie wird von Wöhler[3]) in seiner Untersuchung des katalytischen Einflusses von *Pt* und *Pd* und ihren Oxyden auf den $SO_3$-Kontaktprozess geführt. Er fand, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit Platinoxydul oder -oxyd als Katalysator zuerst viel geringer war als mit Platin, beim Fortsetzen des Versuches aber nahm die Geschwindigkeit der Reaktion langsam zu, bis sie ebenso gross war wie für Platin, worauf sie konstant wurde. Soweit die Analyse am Schluss der Versuche zeigte, waren beide Oxyde vollkommen reduziert. Palladium gab ähnliche Resultate.

In letzter Zeit haben Wöhler und Martin[4]) eine neue Oxydationsstufe des Platins ($PtO_3$) dargestellt. Sie vermuten, dass diese Oxydationsstufe vielleicht in dem Kontaktprozess eine Rolle spielen kann; sie haben aber gezeigt, dass dieses Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd ein stabiles System geben, und schreiben: „Nach diesen Versuchen ist das Platintrioxyd also nicht etwa ein Peroxyd, wie es bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes mit grosser Geschwindigkeit als Zwischenprodukt nach der Annahme von Engler und Wöhler[5]) entsteht, und dadurch den katalytischen Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes bedingt."

Noch schwieriger ist es, sich ein Platinoxyd als wirksames katalytisches Mittel bei solchen Reaktionen wie:

$$Cr'' + H' \rightarrow Cr''' + H$$
$$Ti'''' + H' \rightleftarrows Ti''''' + H$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2201 (1907).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 195 (1908); Dissertation Heidelberg 1907.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3538 (1906).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3326 (1909).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 15 (1902).

vorzustellen. Bredig und Fortner[1]) haben auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die erhöhte Wirksamkeit des mit Wasserstoff behandelten kolloiden Palladiums auf der Bildung von Palladium-Wasserstofflegierung beruhen kann. Eine solche Legierung würde in der Tat durch $H_2O_2$ leicht in *Pd* übergeführt werden, da es aber wenig wahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich ist, dieselbe durch die Wirkung von $H_2O_2$ auf *Pd* auch wieder zurückzubilden, würden wir es nicht mit einem richtigen Katalysator zu tun haben, auch würde ein solcher Katalysator, dessen Menge dauernd abnimmt, nicht zu einer Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit führen[2]). Es ist noch kein Beweis für die Existenz einer bestimmten Wasserstoff-Platinverbindung erbracht worden, auch scheint bisher keinerlei Beweis dafür vorzuliegen, dass hier eine solche Verbindung einen Prozess wie:

$$Cr'' + H^{\cdot} \rightarrow Cr''' + H$$

beschleunigt. Zum Schluss sei bemerkt, dass die Erklärung der katalytischen Beschleunigung sehr vieler Reaktionen durch Platin unter der Annahme der intermediären Bildung eines *Pt*-Oxydes einer Erweiterung bedarf, um solche Reaktionen, wie die Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium und die Reduktion der Blausäure durch Wasserstoff mit Platin als Katalysator, zu erklären.

Neben der chemischen Theorie der Katalyse sei es daher gestattet, die andere Alternative — die Oberflächenverdichtungstheorie — zu betrachten. Gibbs[3]) hat als erster die Oberflächenverdichtung oder Adsorption mit der Oberflächenspannungserniedrigung verknüpft. Er hat thermodynamisch die Formel abgeleitet:

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Darin ist:

$u$ = der Überschuss, in Grammol pro Quadratzentimeter Trennungsfläche gerechnet, über diejenige Menge, die vorhanden sein würde, falls die Konzentration dieselbe geblieben wäre, wie in der Hauptmenge der Flüssigkeit,

$c$ = die Konzentration im Grammol in der Hauptmenge der flüssigen Phase,

$R$ = die Gaskonstante,

$T$ = die absolute Temperatur,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) In dieser Hinsicht siehe Abel, Z. f. Elektroch. **13**, 555 (1907); Monatshefte f. Chemie **28**, 1239 (1907).

[3]) Thermodynamic Studies.

$\sigma$ = die Grenzflächenspannung,

$\frac{d\sigma}{dc}$ = die Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration des gelösten Stoffes.

Wir sehen daher, dass immer, wenn ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung festflüssig erniedrigt, derselbe das Bestreben haben wird, sich an der festen Oberfläche adsorbieren zu lassen, d. h. er wird daselbst in grösserer Konzentration zu finden sein als in der Hauptmenge der Lösung. Dieses thermodynamisch abgeleitete Gesetz ist neuerdings durch Lewis[1]) bestätigt worden, der fand, dass die experimentell bestimmte Anilinmenge, die pro Quadratzentimeter einer Quecksilberoberfläche adsorbiert wird, mit derjenigen Menge übereinstimmt, die sich mittels der obigen Formel aus der Konzentration-Oberflächenspannungskurve berechnet.

Nun besitzt jeder Stoff die spezifische Eigenschaft, die Oberflächenspannung mehr oder minder zu beeinflussen; die Oberflächenspannung kann durch ihn erhöht oder erniedrigt werden, d. h. also der Stoff kann aus der Oberflächenschicht ausgetrieben oder in sie hineingezogen werden. Die Arbeiten von Freundlich[2]) und Lewis[3]) zeigen, dass die bei weitem grössere Zahl von Stoffen die Oberflächenspannung erniedrigen und sich daher in der Oberflächenschicht in konzentrierterm Zustand vorfinden. Meiner Meinung nach spielt diese durch die Oberflächenspannungskräfte hervorgebrachte Oberflächenverdichtung die Hauptrolle bei der heterogenen Katalyse.

Die Dicke der Oberflächenschicht, in welcher die Konzentration von derjenigen in der Hauptmenge der Lösung abweicht, ist nach den Berechnungen Lewis'[4]) von der Grössenordnung der molekularen Wirkungssphäre, ungefähr $14 \times 10^{-6}$ cm. Die durchschnittliche Konzentration in der Oberflächenschicht ist von Freundlich[5]) und Lewis[6]) gewöhnlich beträchtlich höher als in der Hauptmenge der Lösung gefunden worden. Daher ist klar, dass auf der Oberfläche selbst die Konzentration ein hohes Vielfaches von derjenigen betragen muss, die in der Hauptmenge der Lösung herrscht, damit trotz der Dünne der Schicht überhaupt eine messbare Adsorption nachweisbar wird. Meine Ansicht geht dahin, dass

[1]) Persönliche Mitteilung. Die Resultate sind noch nicht veröffentlicht.
[2]) Kapillarchemie 1909, 50.
[3]) Phil. Mag., April 1908 und April 1909.
[4]) Loc. cit.
[5]) Kapillarchemie 1909.
[6]) Phil. Mag., April 1908 und April 1909.

die Ursache der Katalyse in der Oberflächenschicht und insbesondere in der auf der Oberfläche selbst bestehenden hohen Konzentration der reagierenden Stoffe zu suchen ist.

Ebenso wie jeder gelöste Stoff seinen eigenen spezifischen Einfluss auf eine gewisse Grenzflächenspannung fest-flüssig ausübt, so wird dieser Einfluss für die gleiche gelöste Substanz auch bei einem andern festen Stoffe ebenfalls spezifisch sein, und in diesem Umstand kann man die spezifische Wirkung gewisser Katalysatoren suchen.

Wenden wir uns jetzt der experimentellen Seite der Frage zu, so finden wir gewisse Fingerzeige zugunsten der Ansicht, dass die Adsorption an katalytischen Vorgängen beteiligt ist. Bredig und Müller v. Berneck[1]) fanden, dass die von ihnen für die katalytische Zersetzung von $H_2O_2$ durch kolloides Platin ermittelte Geschwindigkeitskonstante nicht rein monomolekular war, denn sie zeigte einen Anstieg, wenn die $H_2O_2$-Konzentration abnahm. Marck[2]) hat dieselbe Erscheinung bei der Zersetzung von $H_2O_2$ durch kolloides $MnO_2$ beobachtet. Freundlich[3]) hat dies schon der Adsorption zugeschrieben, infolge deren die Konzentration in der Oberflächenschicht nicht so rasch fällt wie in der Lösung selbst — eine richtige Adsorptionserscheinung. Er glaubt auch[4]), dass die Adsorption bei der Vergiftung der Kolloide in erster Linie in Frage kommt, wenn auch eine auf die Adsorption folgende chemische Reaktion an der Kolloidoberfläche eintreten kann und wahrscheinlich auch eintritt.

Der nächste Punkt, der für die Adsorption spricht, ist das Verhalten des Temperaturkoeffizienten. Praktisch alle durch Enzyme katalysierten Reaktionen, deren Temperaturkoeffizienten genau bestimmt werden können, verlaufen bei einer um 10° höhern Temperatur mindestens doppelt so rasch. Senter[5]) berichtet, obgleich er die Ansicht vertritt, dass die Diffusion der Hauptfaktor ist, der für die Zuführung der reagierenden Substanz zur Enzymoberfläche in Frage kommt, dass von elf zuverlässigen Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten bei Enzymen neun einen Temperaturkoeffizienten von 2 pro 10° Temperaturerhöhung zeigen. Bredig und Müller v. Berneck[6]) haben 1·7 für die Zersetzung von $H_2O_2$ mit kolloidem Platin, Mc Intosh[7]) ungefähr 5 für

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 272 (1899).
[2]) Dissertation Heidelberg 1907.
[3]) Kapillarchemie, S. 382.
[4]) Kapillarchemie, S. 386.
[5]) Journ. Phys. Chem. **9**, 311 (1905).
[6]) Loc. cit.
[7]) Journ. Phys. Chem. **6**, 15.

die Zersetzung von $H_2O_2$ mit kolloidem Silber gefunden, und Marck[1]), der kolloides $MnO_2$ benutzte, fand ungefähr 2. Anderseits findet sich, wie die Tabelle zeigt, in allen Fällen, in denen ein fester, massiver Katalysator verwendet wurde, ein Temperaturkoeffizient von ungefähr 1·3, der demjenigen eines Diffusionsvorganges entspricht.

Tabelle 12.

| Reaktion | Temp.-Koeff. | Autor |
|---|---|---|
| $SO_2 + O = SO_3$ | 1·36 | *Bodenstein* und *Fink*[2]) |
| $H_2O_2 = H_2O + O$ | 1·28 | *Teletow*[3]) |
| $Cr'' + H^{\cdot} = Cr''' + H$ | 1·27 | *Jablczynski*[4]) |
| $Ti''' + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti'''' + H$ | 1·29 | *Denham* , |
| $H_2 + O = H_2O$ | (1·4) | *Bodenstein* und *Ohlmer*[5]). |

Bei allen diesen Versuchen, ausgenommen denjenigen von Bodenstein und Ohlmer, wurde festes Platin, in manchen Fällen mit Platinschwarz überzogen, benutzt. Bodenstein und Ohlmer verwendeten Kieselsäure als Katalysator; der Wert 1·4 ist den zuverlässigsten ihrer Versuche entnommen. Im allgemeinen können wir sagen, dass alle kolloide Stoffe, seien sie Metalle oder Enzyme, einen Temperaturkoeffizient von ungefähr 2 zeigen, wie er gewöhnlich einer chemischen Reaktion entspricht, während massive Katalysatoren einen Wert von ungefähr 1·3 zeigen, wie er bei einem Diffusionsprozess zu erwarten ist. Meiner Ansicht nach sprechen diese Tatsachen zugunsten der oben erwähnten Adsorptionstheorie der Katalyse.

Es ist selbstverständlich, dass die gemessene Geschwindigkeit diejenige der langsamsten Stufe der Reaktion ist, und dies kann entweder die Geschwindigkeit sein, mit der die Stoffe zur katalysierenden Oberfläche hingebracht werden, oder aber auch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion dort selbst. Es ist seit langem bekannt, dass die Adsorption ein sehr rasch verlaufender Vorgang ist und nach wenigen Sekunden vollendet ist[6]). Wenn also nun die reagierenden Stoffe durch Kapillarkräfte der Oberfläche zugeführt werden, so wird die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamer verlaufenden chemischen Vorgang bestimmt sein, und dies wird sich an dem Tempe-

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1907).

[3]) Dissertation Heidelberg 1906. Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 582 (1906).

[4]) Dissertation Freiburg i. d. Schweiz 1908. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 748 (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 166 (1905).

[6]) Freundlich, Kapillarchemie S. 172.

raturkoeffizienten der Reaktion zeigen. Wenn anderseits der grössere Teil der reagierenden Stoffe durch den langsamen Diffusionsprozess an die reagierende Oberfläche gebracht wird, so wird die gemessene Geschwindigkeit eine Diffusionsgeschwindigkeit sein, und der Temperaturkoeffizient wird wieder über diesen Punkt Aufschluss geben. Überdies ist es wohlbekannt, dass die Oberflächenenergie zunimmt, wenn die Grösse der Teilchen abnimmt. In diesem Umstand muss z. B. die Ursache der erhöhten Löslichkeit kleiner Kristalle gesucht werden. Die Oberflächenenergie derselben Menge wird bei einem Kolloidteilchen viel grösser sein, als bei massivem Platin. Mit andern Worten, wir sollten erwarten, dass die Adsorption pro Quadratzentimeter, also an der Oberfläche des Kolloids viel grösser sein sollte als an derjenigen des festen Metalls. Die reagierenden Stoffe werden durch den raschen Adsorptionsprozess an die Oberflächenschicht gezogen, und wenn die Geschwindigkeit einer durch ein Kolloid katalysierten Reaktion gemessen wird, so ist also die Geschwindigkeit diejenige der langsamern chemischen Reaktion in der Kolloidphase.

Anderseits wird der Adsorptionsvorgang, der sich an der Oberfläche des massiven Metalls abspielt, verhältnismässig wenig von den reagierenden Substanzen in die Oberflächenschicht bringen, da die Oberflächenenergie des Metalls verhältnismässig gering ist. Die Hauptmenge der reagierenden Stoffe wird nur durch den Diffusionsvorgang an die Katalysatoroberfläche gebracht werden, und der Temperaturkoeffizient wird in der Nähe von 1·3 für 10° liegen.

Es ist häufig die Ansicht ausgesprochen worden, dass es sich bei der Katalyse mit kolloiden Metallen und Fermenten um einen Diffusionsvorgang handelt. So seien hier die Arbeiten von Senter[1]), Bredig[2]), Herzog[3]), Teletow[4]) erwähnt. Henri[5]) und Sand[6]) anderseits betrachten die Nernst-Brunnersche Diffusionstheorie als zur Erklärung des Vorganges nicht ausreichend. Sand hat, von verschiedenen sachgemässen Annahmen ausgehend, berechnet, dass, falls der Vorgang wirklich ein Diffusionsprozess wäre, die von Bredig bei der $H_2O_2$-Katalyse erhaltene Geschwindigkeitskonstante rund 50 mal so gross

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 673 (1904); **52**, 737 (1905); **53**, 604 (1905). Journ. Phys. Chem. **9**, 311 (1905); Proc. Roy. Soc. **74**, 566 (1904).

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 749 (1903).

[3]) Zeitschr. f. Physiol. **48**, 365 (1906); **41**, 416 (1904).

[4]) Dissertation Heidelberg 1906. Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 582 (1906).

[5]) Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 790 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 19 (1905).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 641 (1905); Proc. Roy. Soc. **74**, 356 (1904).

sein sollte, als sie gefunden wurde, während Henri unter der Annahme, dass die von Bredig gemessene Konstante eine richtige Diffusionskonstante sei, die Dicke der Oberflächenschicht nach Formel 2, S. 642 berechnet hat und sie von der Grössenordnung von 1 cm fand! Den von Henri berechneten Wert haben aber Bredig und Teletow[1]) als falsch erwiesen. Anstatt 1 cm sollte er 0·05 mm sein, eine Zahl, die vollkommen mit den experimentellen Resultaten[2]) übereinstimmt. Senter[3]) hat gezeigt, dass Sand die gesamte Oberfläche des kolloiden Platins als katalytisch wirksam betrachtete, während es die überaus grosse Empfindlichkeit dieser Kolloide gegen Spuren von Giften äusserst unwahrscheinlich macht, dass diese Annahme richtig ist.

Teletow[4]) gründete seine Ansichten auf den Einfluss der Viskosität auf die Zersetzung von $H_2O_2$ durch kolloides Platin. Er hat gezeigt, dass Zusatz von Zucker die Geschwindigkeit der Zersetzung von $H_2O_2$ durch platiniertes Platin, vermutlich infolge der Erhöhung der innern Reibung, vermindert, und er hat dieselbe Methode auf die Kolloidkatalyse angewendet. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird auch hier beträchtlich herabgesetzt, da die erhöhte Viskosität des Mediums die Brownsche Bewegung und mithin die Rührung vermindert. Er verwendete eine 15%ige Rohrzuckerlösung als Lösungsmittel für das $H_2O_2$. Obgleich Rohrzucker[5]) keine stark adsorbierbare Substanz ist, so ist er hier doch in so hoher Konzentration und in so grossem Überschuss vorhanden, dass er sicherlich in der Oberflächenschicht in beträchtlicher Menge zu finden sein wird. Masius[6]) hat gezeigt, dass geringe Mengen von Benzoesäure genügen, die Adsorption von Oxalsäure auf einen sehr kleinen Betrag herabzumindern, wenn eine Lösung der beiden Säuren mit Kohle behandelt wird. Es scheint deshalb überaus zweifelhaft, ob die von Teletow beobachtete Geschwindigkeitsverminderung nicht von einer Verdrängung des $H_2O_2$ aus der Oberflächenschicht des Kolloids durch den Rohrzucker herrührte. Auch die gleichzeitige Reduktion von Blausäure zu Methylamin und die Oxydation von Titano- zu Titanisulfat, die in Versuchen 168—173 erwähnt ist, finden eine befriedigende Erklärung in einer solchen Adsorptionstheorie.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 12, 583 (1906).

[2]) Siehe Jablczynski, Dissertation S. 76. Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 754 (1908).

[3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Freundlich, Kapillarchemie. Lewis, Phil. Mag. April 1909.

[6]) Dissertation, Leipzig 1908.

Viel komplizierter liegen die Fälle, in denen der Katalysator ein Enzym ist. Die berühmte Theorie vom „Schloss und Schlüssel" von E. Fischer, die Arbeiten von Dakin[1]), Armstrong[2]), Henri[3]), Bodenstein[4]) und andern, scheinen nachdrücklich darauf hinzuweisen, dass tatsächlich eine Verbindung zwischen dem Substrat und dem Ferment zustande kommt. Indessen sprechen einige der Reaktionen, die durch diese kolloiden Stoffe hervorgerufen werden, sicherlich zugunsten der Oberflächenverdichtungstheorie.

Wohl den eindringlichsten Hinweis nach dieser Richtung bieten die verschiedenen Untersuchungen über die Inversion von Zucker durch Fermente. Armstrong[2]) hat gezeigt, dass, wenn starke Milchzuckerlösungen durch geringe Mengen Laktase hydrolysiert werden, die in Zuckerlösungen von verschiedenen Konzentrationen während einer bestimmten Zeit (46 Stunden) hydrolysierte Menge konstant war und keineswegs proportional der Zuckerkonzentration, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangen würde. Er findet:

Tabelle 13.

| Anfangskonzentration des Zuckers | Hydrolysierter relativer Anteil in 46 Stunden | Absol. Menge des in 46 Std. hydrolysierten Zuckers |
|---|---|---|
| 10 % | 22·2 % | 2·22 g |
| 20 | 10·9 | 2·18 |
| 30 | 7·7 | 2·21 |

In verdünnten Lösungen dagegen, in denen die Enzymkonzentration im Verhältnis zur Zuckerkonzentration gross war, findet er eine der Zuckerkonzentration genau proportionale hydrolysierte Menge.

Tabelle 14.

| Anfangskonzentration des Milchzuckers in 100 ccm | Im Laufe von 3 Stunden veränderte Menge | Geschwindigkeits-Konstante |
|---|---|---|
| 1·0 g | 0·185 g | 0·0296 |
| 0·5 | 0·098 | 0·0298 |
| 0·2 | 0·0416 | 0·0337 |

Neuerdings hat Lewis[5]) gezeigt, dass selbst eine 6%ige Rohrzuckerlösung einen verhältnismässig geringen Einfluss auf die Spannung eines Kohlenwasserstofföls gegen Wasser ausübt und Freundlich[6])

[1]) Loc. cit.
[2]) Proc. Roy. Soc. **73**, 500 (1904).
[3]) Lois générales de l'action des diastases. Thèse, Paris, Hermann 1903.
[4]) Ebenda und Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 417 (1909).
[5]) Phil. Mag. April 1909, S. 481.
[6]) Loc. cit.

hat bewiesen, dass Zuckerarten und andere an Hydroxylgruppen reiche Stoffe im allgemeinen nicht stark adsorbiert werden. Diese Resultate weisen darauf hin, dass in Zuckerlösungen bald eine Konzentration erreicht wird, wo eine weitere Konzentrationserhöhung sehr geringe Wirkungen auf die Oberflächenspannung hervorbringt, so dass die adsorbierte Menge $u$ in Lösungen, die konzentrierter sind, als diese besondere Lösung, praktisch konstant bleiben wird. Um die pro qcm adsorbierte Menge $u$ konstant zu halten, muss nach der Formel S. 684 natürlich das Wachsen der Konzentration $c$ des gelösten Stoffes von einer gleichwertigen prozentischen Abnahme des Wertes von $\frac{d\sigma}{dc}$ begleitet sein. Die folgende Tabelle 15 zeigt z. B., dass ein solcher Fall auf experimentellem Wege bei hoher Konzentration $c$ erhalten werden kann und sogar für einen gelösten Stoff, für welchen die relative Erniedrigung der Oberflächenspannung sehr viel grösser ist als für Zucker. Die Zuckermenge, die pro Zeiteinheit Hydrolyse erfährt, wird von der Menge abhängen, die stationär auf der Oberfläche vorhanden ist, und wird dann also für konzentrierte Zuckerlösungen auch (vgl. Tabelle 13) konstant sein. Gerade das hat Armstrong[1]) (loc. cit.) gefunden. In verdünnten Lösungen aber wird $u$ eine Funktion der Konzentration sein, die adsorbierte Zuckermenge wird also von der Zuckerkonzentration abhängen und damit auch nach irgend einem Massengesetz die pro Zeiteinheit invertierte Menge, wie es Tabelle 14 in der Tat zeigt.

Tabelle 15.

| Anfangskonzentration des Kaffeins $= c$ | $u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ Adsorbierter Stoff in Grammen pro qcm |
|---|---|
| 0·0 | 0·0 |
| 0·046 | $1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ |
| 0·092 | 1·8 |
| 0·114 | 2·0 |
| 0·229 | 2·3 |
| 0·457 | 2·8 |
| 0·915 | 3·0 |

Hudson[2]) ist unlängst zu ähnlichen Resultaten für die Hydrolyse von Rohrzucker mit einer konstanten Menge Invertin gelangt. Einige seiner Ergebnisse[3]) finden sich in der nächsten Tabelle,

[1]) Lewis, Phil. Mag. April 1909, 487.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1160 u. 1564 (1908).
[3]) Nach Bodenstein, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 415 (1909).

Tabelle 16.

| Zeit | Konzentration in Grammen Zucker in 1 Liter | Relativer Umsatz |
|---|---|---|
| 15 Min. | 45·5 | 73·2 % |
| 15 „ | 90·9 | 45·3 |
| 15 „ | 273 | 11·2 |
| 30 Min. | 45·5 | 93 % |
| 30 „ | 90·9 | 74·2 |
| 30 „ | 273 | 22·0 |

während wir, wenn wir den Umsatz in Grammen ausdrücken, erhalten:

| Zeit | Konzentration in Grammen Zucker in 1 Liter | Umsatz in g |
|---|---|---|
| 15 Min. | 45·5 | 33·3 |
| 15 „ | 90·9 | 41 |
| 15 „ | 273 | 31 |
| 30 Min. | 45·5 | — |
| 30 „ | 90·9 | 67 |
| 30 „ | 273 | 60 |

Wieder ist zu sehen, dass in gleichen Zeiten fast gleiche Mengen Zucker invertiert werden, unabhängig von der Konzentration desselben. Diese Übereinstimmung mit der Adsorptionstheorie ist so befriedigend, als man erwarten kann, wenn man die hohe Konzentration und sehr beträchtliche Viskosität der benutzten Lösungen berücksichtigt.

Herzog[1]) hat schon gezeigt, dass bei allen Reaktionen, bei denen Fermente als Katalysatoren verwendet werden, mit der einzigen Ausnahme der Wasserstoffsuperoxydzersetzung, der Reaktionsverlauf nicht monomolekular ist, sondern dass der von einer konstanten Enzymmenge zersetzte Betrag, in Prozenten der anfänglichen Substratmenge ausgedrückt, mit zunehmender Substratkonzentration abnimmt. Dies gilt für die folgenden Fälle: Rohrzucker—Invertin, Maltose—Maltase, Milchzucker—Laktase, Stärke—Diastase, Glukoside—Emulsin, Harnstoff—Urease, Hexosen—Zymase und Fette—Lipase. Mit Ausnahme von Harnstoff sind alle diese Stoffe reich an *OH* und werden daher, wie Freundlich[2]) gezeigt hat, nicht stark adsorbiert. Ihre Wirkung auf die Oberflächenspannung wird also auch bald praktisch unabhängig von der Konzentration. Was den Harnstoff anbetrifft, so hat Lewis[3]) ge-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 48, 365 (1906).
[2]) Kapillarchemie S. 158.
[3]) Phil. Mag., April 1909, 481.

zeigt, dass auch er einen sehr geringen Einfluss auf die Spannung Kohlenwasserstofföl—Wasser ausübt, denn eine 0·8%ige Lösung ändert dieselbe nur um 3%. Alle diese Fälle werden daher durch die Anschauungen, die hier vertreten worden sind, gleich gut erklärt.

Während ich, wie abschliessend bemerkt sei, zuzugeben geneigt bin, dass chemische Verbindung bei den durch Fermente bewirkten katalytischen Zersetzungen eine wichtige Rolle spielen kann, so spricht doch viel für die Wahrscheinlichkeit, dass dieser chemischen Verbindung eine Adsorption vorangeht, welch' letztere der für die Beförderung der reagierenden Moleküle zur Oberfläche des Katalysators wichtigste Vorgang ist. Anderseits neige ich sehr stark der Ansicht zu, dass dort, wo die katalytische Wirkung von kolloiden Metallen (möglicherweise auch von vielen Enzymen) ausgeht, nicht nur die reagierenden Moleküle durch den Vorgang der Adsorption an die katalysierende Oberfläche geführt werden, sondern dass dieser Vorgang an sich dazu ausreicht, die katalytische Beschleunigung zu erklären, da infolge der Wirkung der Oberflächenkräfte die Moleküle an der Katalysatoroberfläche in solchem Masse angehäuft werden, dass sie einen reaktionsfähigern Zustand annehmen. Schliesslich ist in den Fällen, in denen ein massives Metall den Katalysator darstellt, obgleich die tatsächlich beobachtete Geschwindigkeit der Reaktion durch den Diffusionsvorgang geregelt wird, die Ursache der Katalyse doch wieder in dem reaktionsfähigen Zustand der Moleküle an der Metalloberfläche zu suchen [1]).

## Zusammenfassung.

1. Es ist gefunden worden, dass die Reaktion $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{IV} + H$ (Titanosulfat + verd. $H_2SO_4$) in beiden Richtungen nach der logarithmischen Formel verläuft.

2. Bei konstantem Säureüberschuss ist ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen $Ti^{III}$ und $Ti^{IV}$ gefunden worden.

3. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit für 10° Temperatursteigerung ist zu 1·29 gefunden worden, was darauf hinweist, dass der Vorgang in einem Diffusionsprozess besteht.

4. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach der $Ti^{IV}$-Seite hin.

5. Es ist gezeigt worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Variationen des Wasserstoffdruckes, die sich zwischen 76 und 10 cm

[1]) Ich möchte betonen, dass die in diesem Kapitel von Herrn H. G. Denham geäusserten theoretischen Ansichten sich nicht in allen Punkten mit den meinigen decken. G. Bredig.

Quecksilber bewegen, keine messbare Änderung aufweist. Die Gleichgewichtslage ist dagegen, wie gezeigt wurde, vom Druck in hohem Masse abhängig.

6. Aus einem gewissen Mangel an Übereinstimmung in der Gleichgewichtslage, wenn man sie nach zwei Methoden bestimmt, ist gefolgert worden, dass die Existenz einer höhern Oxydationsstufe des Titans ($Ti^{V}$ oder $Ti^{VI}$) in dem betrachteten Systeme wahrscheinlich ist.

7. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist auch bei Verwendung von Titanchlorid und Salzsäure gemessen worden und hat sich als sehr wenig grösser als im Falle des Sulfats erwiesen, obgleich das Gleichgewicht naturgemäss ein ganz anderes war.

8. Entgegen der Erwartung ist mit *HCN* keine Giftwirkung beobachtet worden, aber:

9. eine saure Lösung von *HCN* ist durch Wasserstoff in Gegenwart von platiniertem Platin vollständig zu Methylamin reduziert worden.

10. Es ist die Ansicht vertreten worden, dass die Katalyse von der durch die Oberflächenkräfte bewirkten hohen Oberflächenkonzentration herbeigeführt wird.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor G. Bredig für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Heidelberg, Chemisches Univers. Laboratorium.

# Über die Reibungskoeffizienten von Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur[1]).

Von

**Karl Rappenecker.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 10.)

## Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ein mehrfacher. Einmal ist die Frage nach den experimentellen Werten der Koeffizienten der innern Reibung von Dämpfen bei irgend einer bestimmten Temperatur durchaus noch nicht endgültig entschieden; so liegen Angaben vor, die bis über 50% auseinandergehen und dabei doch noch in der Literatur nebeneinander verwandt werden[2]). Es lag daher das Bedürfnis vor, das ziemlich geringe vorhandene zuverlässige Material durch Beobachtungen an einer weitern Zahl von Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur — es wurde hierzu 100° gewählt — zu ergänzen und zu stützen.

Sodann sind nicht nur die Reibungskoeffizienten der Dämpfe selbst, sondern noch mehr die Temperaturabhängigkeit bisher sehr ungenau bekannt. Die bisherigen Bestimmungen umfassen nur ein geringes Temperaturintervall, nämlich zwischen 0° und dem normalen Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeiten, und beziehen sich fast sämtlich auf den Sättigungszustand. Die Kenntnis der Temperaturkoeffizienten ist aber bei dem eigentümlichen individuellen Verhalten der einzelnen Gase und Dämpfe, das bekanntlich im Widerspruch mit den Voraussetzungen der ursprünglichen kinetischen Theorie steht, durchaus notwendig, um auf Grund von Reibungsbeobachtungen Berechnungen molekularer Dimensionen überhaupt vornehmen zu können[3]). Es ergab

[1]) Auszug aus der Freiburger Dissertation 1909.

[2]) Eine ausführliche Zusammenstellung aller bis 1907 erhaltenen Resultate und Darlegungen der angewandten Methoden findet sich bei M. Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, t. II. Viscosité des gaz, Paris 1907.

[3]) Vgl. M. Reinganum, Über die Theorie der Zustandsgleichung und der innern Reibung der Gase; Physik. Zeitschr. **2**, 241 (1901). — Über Molekularkräfte und elektrische Ladungen der Moleküle. Ann. d. Phys. [4] **10**, 334 (1903). — Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie, Ann. d. Phys. [4] **28**, 142 (1909).

sich somit auch die zweite Aufgabe, Temperaturkoeffizienten der innern Reibung von Dämpfen aus grössern Temperaturintervallen als bisher zu bestimmen, ein Problem, das naturgemäss schwerer zu lösen war, als das zuerst erwähnte.

Mit dem experimentell neu festgestellten Material konnten sodann die relativen molekularen Radien, die sich aus der Reibungstheorie ergeben, mit denjenigen, die aus den Koppschen Molekularvolumina folgen, verglichen werden, wobei sich auf Grund der Reinganumschen Theorie eine gute Übereinstimmung ergibt. Es wurde eine erweiterte „Lothar Meyersche Beziehung" aufgestellt und die Konstante derselben bestimmt. Sodann wurde auch eine Anwendung der Resultate auf die absoluten molekularen Dimensionen vorgenommen.

Schliesslich werden noch die einander verwandten Theorien von Sutherland und Reinganum sowie eine Formel, die sich aus einer Arbeit von Langevin[1]) ableiten lässt, an der Hand der gewonnenen Daten näher betrachtet.

## I. Die Methode und Versuchsanordnung.

Bei der Wahl der experimentellen Methode sollte darauf gesehen werden, dass dieselbe einfach war, um ein bequemes, nicht zu langsames Arbeiten mit einer Reihe von Substanzen zu ermöglichen. Auch sollte sie sich zur Anwendung bei verschiedenen Temperaturen eignen. Beides schien die Methode von F. M. Pedersen zu versprechen, die in The Physical Review[2]) beschrieben ist. Mit derselben führte Pedersen eine Reihe von Reibungsbestimmungen an Estern bei 100° aus. Seine Bestimmungen an Luft, die bei Zimmertemperatur und 100° vorgenommen wurden, geben, wie ich mich überzeugte, zudem einen guten Temperaturkoeffizienten der innern Reibung (wenigstens wenn man seine zuverlässigsten Daten benutzt) und liessen es daher aussichtsreich erscheinen, die Methode auch für Dämpfe noch für eine andere Temperatur als 100° auszubilden. Es wurde deshalb die Methode von Pedersen zugrunde gelegt, dieselbe aber für den genannten Zweck in der unten beschriebenen Weise weiter ausgearbeitet[3]).

---

[1]) P. Langevin, Une formule fondamentale de la théorie cinétique. Ann. Chim. Phys. [8] 5, 245 (1903).

[2]) F. M. Pedersen, Phys. Review 25, 230 (1907).

[3]) Allgemeine Betrachtungen über die Methode finden sich bei Pedersen, a. a. O., S. 232.

## Der Reibungsapparat.

(Fig. 1.)

Den wesentlichsten Bestandteil des eigentlichen Apparates (die Gesamtanordnung siehe Fig. 2, S. 699) bildet ein U-förmig gebogenes, senkrecht stehendes Glasrohr, dessen eine Seite eine Länge von 110 cm und einen Durchmesser von 1·7 mm besitzt, während der mittlere Teil des zweiten Schenkels aus einer 80 cm langen Kapillare von durchschnittlich 0·178 mm Durchmesser besteht. Der weitere Schenkel $B$ des U-Rohres endigt oben in ein kurzes weiteres Rohr von etwa 4 cm Länge und 1·3 cm Durchmesser. Die Form dieses Ansatzrohres, „des Trichters", ermöglicht es, ohne Schwierigkeit einen Schlauch aufzusetzen, was die notwendige oftmalige Reinigung des Apparates sehr erleichterte. Unter dem Trichter befindet sich ein eingeschliffener Hahn, dessen Bohrung möglichst mit der des Rohres $B$ übereinstimmt. An die 80 cm lange Kapillare $A$, die etwa 14 cm vom untern Rande des U-Rohres beginnt, schliesst sich nach oben ein ca. 10 cm langes weiteres Glasrohr an, das an seinem Ende rechtwinklig gebogen ist und in die Atmosphäre endet. Die horizontale Schlussbiegung hat den Zweck, das Hereinfallen von Stäubchen zu verhindern. Das Ende dieses Rohres und der Hahn des Schenkels $B$ befinden sich ungefähr in gleicher Höhe. Dicht unter dem Hahne hält ein durchbohrter Kork die beiden Schenkel zusammen; er dient gleichzeitig als Verschluss des Heizrohres und ist ziemlich flach, damit der über demselben liegende Hahn noch ausreichend miterwärmt wird. Die beiden Schenkel sind so nahe wie möglich nebeneinander geführt, um den zu heizenden Raum nach Möglichkeit zu verkleinern. Zwischen ihnen hängt oben und unten je ein Thermometer. Am Rohre $B$ sind in 50 cm Entfernung voneinander zwei Marken $M_1$ und $M_2$ angebracht. Die obere Marke $M_1$ ist etwa 40 cm von der Bohrung des Hahnes entfernt. Die Ausmessung der Kapillaren geschah mit dem Mikroskop an einem Stück der gleichen Kapillaren. Dieses zeigte schwach elliptischen Querschnitt. Das weitere Rohr wurde mit Quecksilber kalibriert und erwies sich als schwachkonisch bis zur Marke $M_2$. Der Durchmesser betrug bei der obern Marke 1·68 mm, bei der untern Marke 1·67 mm. Da nur Vergleichsmessungen auszuführen waren, kam weder die Elliptizität der Kapillaren, noch ihr Querschnitt, noch die Änderung des Querschnittes des Rohres $B$ in Betracht.

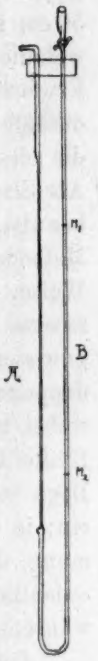



Fig. 1.

## Die Heizvorrichtung.

(Fig. 3 und 4.)

Grosse Schwierigkeit bereitete die Herstellung konstanter höherer Temperatur in der Nähe von ca. 200°. Da der zu erhitzende Teil des Apparates über 1 m lang ist, und ausserdem eine Strecke von mindestens 50 cm für die Beobachtung sichtbar bleiben musste, so genügte die gewöhnliche Methode des einfachen Dampfmantels nicht zur gleichmässigen Erwärmung des ganzen Apparates auf konstante Temperatur. Es war deshalb eine wesentliche Aufgabe, eine Heizvorrichtung zu konstruieren, die eine konstante Erwärmung des Apparates auf ca. 200° gestattete. Als Siedeflüssigkeit wurde bei diesen Versuchen benzoesaures Äthyl benutzt, dessen Siedetemperatur 212·5° beträgt. Ausgehend von der Methode des einfachen Dampfmantels verfuhr ich zunächst in der Weise, dass über den einfachen Dampfmantel, das Rohr *C*, noch ein zweites weiteres Glasrohr darüber geschoben wurde, das auch einen gewissen Wärmeschutz gewährte. Doch genügte dies noch nicht. Eine doppelte Dampfzufuhr zum innern Mantel durch zwei Siedegefässe, wobei mit dem einen Siedegefäss die obern, mit dem andern die untere Hälfte des Apparates erhitzt wurde, erwies sich dagegen als hinreichend. Doch setzte das Sieden in beiden Gefässen oft nicht ganz gleichzeitig ein; in diesem Falle zersprang mehrmals infolge der ungleichen Erwärmung der Glasmantel. Auch war der Flüssigkeitsverbrauch ausserordentlich gross, so dass der Apparat nur kurze Zeit auf der gewünschten Temperatur erhalten werden konnte.

Auf Rat von Herrn Geheimrat Himstedt versuchte ich es nunmehr mit einer elektrischen Heizung. Da sie aber wegen der vertikalen Stellung des Apparates besondere Anordnungen erforderte, um gleichmässige Temperatur zu erhalten, so kombinierte ich sie mit der zuerst erwähnten einfachen Dampfzufuhr mit doppeltem Mantel und erhielt so eine Methode, die bei sparsamem Flüssigkeitsverbrauch sehr exakt arbeitete und sich auch gut auf andere noch höhere Siedetemperaturen übertragen lassen muss.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die ganze Vorerwärmung des Apparates bis auf etwa 180° elektrisch ausgeführt wurde; sodann setzte erst die Verdampfung des Äthylbenzoats ein, und die elektrische Heizung konnte reduziert oder ganz abgestellt werden. Man erhielt auf diese Weise für eine zur Ausführung der Versuche hinreichend lange Zeit die gewünschte Siedetemperatur im ganzen Apparate vollständig konstant bei sehr sparsamem Flüssigkeitsverbrauch.

Im einzelnen war der elektrische Heizungsapparat folgendermassen zusammengesetzt:

Ein 115 cm langes und 12 cm breites Stück käuflichen elektrischen Heizgitters wurde an das innere Rohr $C$ in der Längsrich-

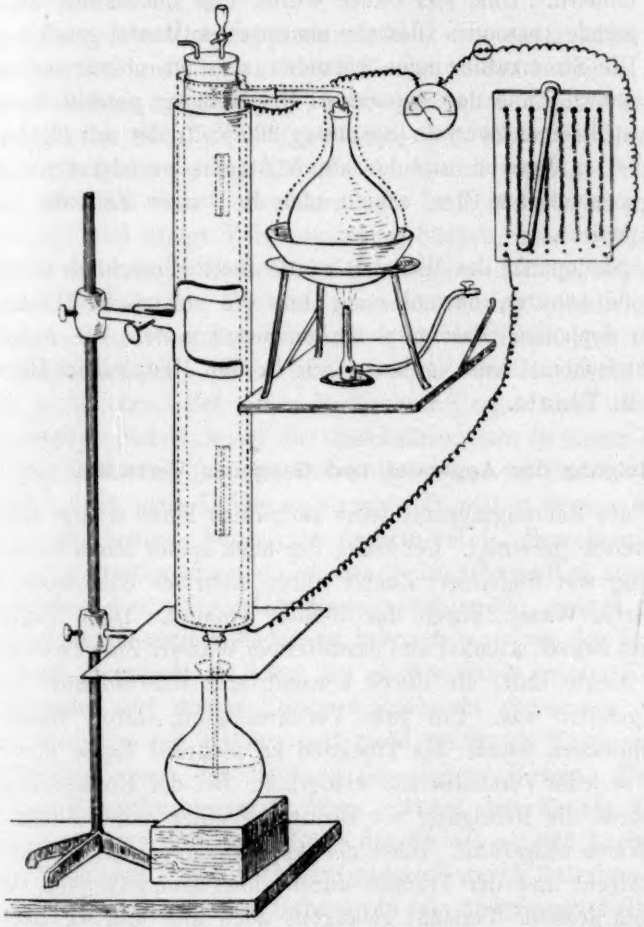


Fig. 2.

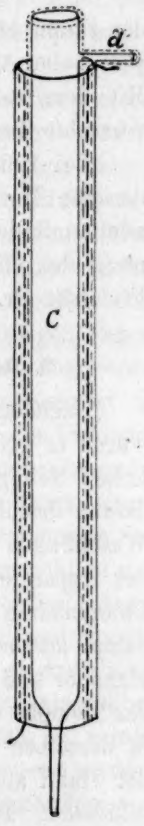



Fig. 3.

tung angeklemmt in der Weise, dass das Ansatzrohr $D$ gerade über das Heizgitter herausragte. Das Rohr $C$ war zuvor mit Asbestpapier umwickelt worden. (In Fig. 3 ist das Asbestpapier dünn gestrichelt, das Heizgitter kräftiger gestrichelt gezeichnet; Fig. 4 stellt einen Querschnitt des Ofens dar.) Da das Heizgitter das Rohr $C$ nicht ganz umschliesst, sondern der ganzen Länge nach einen etwa 2 cm

breiten Spalt offen lässt, so fand sich hier ein bequemes Beobachtungsfenster (siehe Fig. 2 und 3). Über das Heizgitter kam wiederum eine Lage von Asbestpapier, darüber in geringen Abständen Ringe aus Asbestpappe, um jede Luftzirkulation zu verhindern. Über das Ganze wurde nun ein in der Weite gerade passendes Glasrohr als äusserer Mantel geschoben. Die Stromzuführungen befanden sich am obern und am untern Ende des Apparates. Die Heizung geschah durch den Strom der städtischen Zentrale (Spannung 220 Volt), der mit $2^1/_2$ Ampère beim Anheizen benutzt und bis auf 5 Ampère gesteigert wurde. Mit dem so konstruierten Ofen erhielt man in kurzer Zeit die gewünschte Temperatur.

Fig. 4.

Bei 100° (Siedepunkt des Wassers) wurde ihrer Einfachheit halber dieselbe Methode benutzt, obwohl man ohne die elektrische Heizung allein mit dem doppelten Glasmantel auskommen konnte. Die Anordnung des elektrischen Ofens verdanke ich in der Hauptsache Herrn Professor Dr. M. Trautz.

### 2. Reinigung des Apparates und Gang der Versuche.

Nachdem der Reibungsapparat seine endgültige Form erlangt hatte, wurde er gründlich gereinigt. Der Gang der auch später öfters wiederholten Reinigung war folgender: Zuerst wurde mehrfach Salpetersäure, darauf destilliertes Wasser durch das U-Rohr gesaugt. Dann folgten Waschungen mit Benzol, Alkohol und destilliertem Wasser. Zum Trocknen des Apparates diente Luft, die durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium geleitet war. Um jede Verunreinigung durch Wasserdampf auszuschliessen, wurde das Trocknen an mehrern Tagen hintereinander und vor jeder Versuchsreihe wiederholt. Bei der Untersuchung der Dämpfe wurde die Reinigung vor Benutzung einer neuen Substanz in derselben Weise ausgeführt. Blieb der Apparat unbenutzt, so wurde der Hahn abgedreht und der Trichter durch einen Gummistopfen verschlossen. Trotz grösster Vorsicht gelangten doch hier und da Stäubchen in die Kapillare, die nur mit grossen Schwierigkeiten wieder entfernt werden konnten. Am besten gelang die Entfernung durch Hindurchsaugen oder -pressen von konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure unter gleichzeitigem vorsichtigen Erwärmen der betreffenden Stelle. Der Hahn wurde von jeder Spur von Fett gereinigt. Zur Reinigung des Quecksilbers wurde die von F. Kohlrausch[1]) angegebene Methode be-

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik, 10. Aufl., S. 33.

nutzt. Wiederholtes Erwärmen auf 150° und Filtrieren lieferte dauernd trockenes und staubfreies Quecksilber. Obwohl mehrmals im Laufe der Untersuchung Reparaturen am Apparat nötig waren, so zerbrach doch niemals die Kapillare, so dass der Apparat in seinem wesentlichen Teile unverändert blieb.

Der vorbereitete Apparat wurde in den elektrischen Ofen gebracht und vertikal gestellt, was mit Hilfe der beiden zwischen den Schenkeln des U-Rohres aufgehängten Thermometern leicht geschehen konnte. Die Ausführung der Versuche gestaltete sich etwas verschieden, je nachdem mit Luft oder mit Dämpfen gearbeitet wurde.

War bei den Versuchen mit Luft die gewünschte Temperatur erreicht und einige Zeit konstant geblieben, dann wurde der während der Erwärmung geöffnete Hahn geschlossen und eine abgewogene Menge Quecksilber in den Trichter gebracht. Durch plötzliches Öffnen des Hahnes liess man das Quecksilber in das Rohr $B$ strömen und beobachtete die Zeit, die es brauchte, um von der Marke $M_1$ zur Marke $M_2$ zu fliessen. Bei dieser Beobachtung ergab sich, dass die Zeit sich wesentlich ändert, wenn das Quecksilber nicht in einem einzigen Faden durch $B$ hindurchströmte, namentlich wenn der Faden oben abgerissen war. Auch ganz kleine abgetrennte Tröpfchen liessen das Resultat zu gross erscheinen. Es wurden deshalb bei der Berechnung der Versuche nur Resultate verwendet, bei denen das Quecksilber zusammenhängend geblieben war. Wie schon Pedersen[1]) angibt, gelingt es kaum, einen zusammenhängenden Faden zu bekommen, wenn der Durchmesser des Rohres $B$ grösser als 2 mm ist; es war daher bei der Konstruktion des Apparates auf diesen Umstand Rücksicht genommen worden. Auch die Bohrung des Hahnes darf nicht weiter als 2 mm sein und musste möglichst gleich der Bohrung des Rohres $B$ sein. Da es trotz aller dieser Vorsichtsmassregeln öfters vorkam, dass Spuren von Quecksilber — namentlich am obern Ende des Fadens — sich loslösten, so wurde, um in solchen Fällen nicht den ganzen Versuch unterbrechen zu müssen, sofort nach Öffnen des Hahnes ein fein ausgezogenes Glasröhrchen von 20 cm Länge in das Rohr eingeführt und dadurch die hängengebliebenen Tröpfchen mit dem übrigen Quecksilber vereinigt. War nun bei einem gelungenen Versuche die Strömungszeit abgelesen, dann wurde die Heizung eingestellt und der Reibungsapparat alsbald aus dem Ofen genommen. Das verwandte Quecksilber wurde sorgfältig aufgefangen und gewogen. Bei den ersten Versuchen wurde dieselbe Quecksilbermenge

[1]) A. a. O. S. 236.

öfters benutzt. Die am Schlusse einer Versuchsreihe vorgenommene Wägung ergab, dass die Menge gut wieder gewonnen wurde. Das Eindringen des Quecksilbers in die Kapillare *A* war dadurch verhindert, dass diese nicht ganz unten am Bogen des U-Rohres anfing, sondern, wie beschrieben, 14 cm weiter oben. Zudem hatte das weitere Rohr am Fusse der Kapillaren (nach dem Vorschlage Pedersens) eine kleine Ausbuchtung. Diese erwies sich aber als unnötig und bliebe sogar besser fort, da die durch sie bedingte Volumenvergrösserung die anfängliche Beschleunigung der Quecksilbersäule über der obern Marke nur erhöht, somit verursacht, dass die obere Marke weiter unten angebracht werden muss.

Die Messungen an Dämpfen geschahen in der Weise, dass mittels der vorsichtig angelassenen Wasserstrahlpumpe eine bestimmte Menge von der Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, durch das Rohr *B* bis zur Basis der Kapillaren angesaugt wurde. Die benutzten Mengen waren etwa $^1/_2$—1 cm der Flüssigkeit; grössere Mengen ergaben, wie durch verschiedene Versuche festgestellt wurde, kein anderes Resultat. Dann wurde der Apparat in den Ofen gebracht und erwärmt, wobei der Hahn zeitweise offen, zeitweise geschlossen war. Der bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit ausströmende Dampf verdrängt die Luft vollständig aus dem Apparate. War die gewünschte Temperatur längere Zeit erreicht und Gleichgewicht im Apparate eingetreten, was daran erkannt werden konnte, dass bei vorsichtiger Bewegung des Hahnes in seiner Längsrichtung in den äussern Teilen des Schliffes keine Kondensation mehr zu bemerken war (nicht eingetretenes Gleichgewicht zeigt sich auch deutlich an der Art des Abfliessens des Quecksilbers), so wurde derselbe abgedreht, das Quecksilber darüber gebracht und die Beobachtung angestellt wie bei den Versuchen an Luft. Die einmal verwandten Quecksilbermengen waren für weitere Versuche unbrauchbar, da der beim Erkalten sich kondensierende Dampf das Quecksilber feucht macht, und auch einige Dämpfe auf dasselbe wirken. Um doch stets mit derselben Menge arbeiten zu können, was für die Ausführung und Berechnung der Versuche eine grosse Erleichterung bedeutete, benutzte ich für die Abmessung des Quecksilbers ein kleines Glasfläschchen, wie sie ähnlich bei der Hoffmannschen Dampfdichtebestimmung angewendet werden, mit etwa $^1/_2$ ccm Inhalt, enger Öffnung und eingeschliffenem Glasstöpsel. Das zuerst gebrauchte Fläschchen zeigte wegen seiner zu weiten Öffnung — ca. 5 mm — inkonstanten Inhalt. Ein zweites Fläschchen mit nur 2·5 mm Öffnung lieferte bei sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung beim Einfüllen stets denselben Inhalt.

Wiederholte Wägungen der so bestimmten Mengen gaben übereinstimmende Resultate.

Die Thermometerablesung wurde jeweils kurz vor der Beobachtung und während derselben vorgenommen. Beide Thermometer wurden mit einem Normalthermometer verglichen und an dem einen eine Korrektion von $+1^0$ angebracht. Das Barometer wurde zweimal täglich abgelesen und nach dem mittlern Barometerstand die Temperatur des siedenden Wasserdampfes aus Tabellen entnommen.

Die Beobachtung der Strömungszeit geschah mittels einer $^1/_5$ Sekunden anzeigenden Stechuhr.

Für äussere Reibung wurde — wie bei Pedersen — keine Korrektur angebracht, da dies ausserhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Bei der Berechnung der Versuchsdaten wurde das für die Transpiration von Gasen geltende Poiseuillesche Gesetz in der von O. E. Meyer[1]) angegebenen Form benutzt:

$$\eta = \frac{\pi g d r^4}{16 L V} \cdot \frac{P^2 - p_0}{P} t, \qquad (1)$$

wo die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

$\eta$ = Reibungskoeffizient;
$d$ = Dichte des Quecksilbers bei $0^0$;
$g$ = Gravitationskonstante;
$r$ = Radius der Kapillaren in Zentimeter;
$L$ = Länge der Kapillaren in Zentimeter;
$P$ = Druck, unter dem das in die Kapillare eintretende Gas steht;
$p_0$ = Barometerstand auf $0^0$ reduziert;
$t$ = Strömungszeit in Sekunden;
$V$ = Die Menge des während der Zeit $t$ transpirierten Gases in Kubikzentimeter.

Da es sich bei der vorliegenden Arbeit nicht um die Bestimmung der Absolutwerte des Reibungskoeffizienten der Luft handelte, so formte ich die Gleichung (1) unter Vernachlässigung des für alle Versuche konstanten Faktors um in:

$$\eta' = p' t \left( \frac{p_0}{p_0 + p'} + 1 \right), \qquad (2)$$

wo $\eta'$ proportional $\eta$ ist und $p'$ die in Zentimeter Höhe ausgedrückte Quecksilbermenge bedeutet, die in den Apparat eingeführt wurde. Nach den Untersuchungen von Warburg und von Babo[2]) sowie von

[1]) Über die Reibung der Gase. Pogg. Ann. **127**, 269 (1866).

[2]) Ber. üb. d. Verh. d. naturf. Ges. z. Freiburg i. B. 1882 Bd. VIII. — Wied. Ann. **17**, 390 (1882).

Stoel[1]) kann man die Formel auch da verwenden, wo erhebliche Abweichungen von den Gasgesetzen vorliegen. In unserem Falle betragen dieselben bei Dämpfen nur einige Prozent; wir können also die Formel benutzen, wie übrigens auch eine besondere Untersuchung lehrte.

### 3. Die Resultate an Luft.

Da die Untersuchungen an Luft die Grundlage bilden und über die Brauchbarkeit der angewandten Methode entscheiden sollten, so wurden an Luft zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen angestellt. Die Bestimmungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, bei Zimmertemperatur, bei 100°, bzw. Siedetemperatur des Wassers für Freiburg und bei 212·5°. Aus den vielfach veränderten Quecksilbermengen, die benutzt wurden — die kleinste betrug in Zentimeterhöhe (Überdruck über die Atmosphäre) 6·17 cm, die grösste 20·1 cm — ergab sich, dass eine Korrektion infolge der Reibung des Quecksilbers an der Wand des Glasrohres nicht angebracht werden musste. Die aus (2) berechneten Werte für $\eta'$ betragen im Mittel: $\eta'_{17} = 1432\ (\pm 3{\cdot}9)$, $\eta'_{100} = 1728\ (\pm 5{\cdot}1)$, $\eta'_{212{\cdot}5} = 2089\ (\pm 20{\cdot}3)$. Ein Vergleich der gefundenen im einzelnen hier nicht mitgeteilten Resultate ergibt, dass bei Zimmertemperatur und 100° die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel nur bis etwa 1·5% betragen; bei 212·5° betragen die Abweichungen vom Mittelwert zwar bis 6%; doch ist bei der grossen Anzahl von Beobachtungen (17) der mittlere Fehler nur $\pm 1\%$. Lässt man die am meisten vom Mittel abweichenden Zahlen weg, dann ergibt sich übrigens als Mittel fast dasselbe, nämlich 2090. Es kam nun vor allem darauf an, ob die Beobachtungen den Temperaturkoeffizienten der Reibung in Übereinstimmung mit den besten vorliegenden Werten richtig wiedergeben. Am besten geschieht dieser Vergleich dadurch, dass wir prüfen, ob sich der Temperaturanstieg in die schon häufig benutzte Formel von Sutherland einfügt[2]), und ob sich die Konstante derselben $C$ im Einklang mit den übrigen Beobachtungen berechnet. Die Formel lautet etwas umgeschrieben:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \cdot \frac{T_1 + C}{T_2 + C}. \tag{3}$$

Die Indices (1) und (2) beziehen sich auf zwei beliebige Temperaturen. Wählen wir nun $T_1 = 290°$ (17°) und $T_2 = 372{\cdot}0$ (99·0°), so erhalten

[1]) Metingen over den invloed van de temperatuur op de inwendige wrijving van vloeistoffen tusschen het kookpunkt en den kritischen toestand, Proefschrift. Leiden 1891.

[2]) Landolt und Börnstein[3] (1905), Tabelle 46. — O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase II[2] (1899), S. 224 ff.

wir aus den Mittelwerten $\eta'$ der Tabelle $C = 115$; aus den Temperaturen 212·5 und 99·0° ergibt sich $C = 119$. Somit ergibt sich $C$ in der Tat praktisch konstant, da sehr kleine Änderungen des Temperaturanstieges grosse Veränderungen von $C$ bedingen. Der Temperaturanstieg folgt also dem Gesetz von Sutherland. Aber auch der Zahlenwert von $C$ stimmt mit dem von frühern Beobachtern angegebenen überein, wie die folgende Tabelle zeigt.

| Beobachter | $C$ | $c'$ |
|---|---|---|
| (*Sutherland*) | 111·3 | — |
| *Rayleigh* | 113 | — |
| *Breitenbach* | 119·4 | 91·7 |
| *Pedersen* | 107 | 88 |
| *Rappenecker* | 119 | 92 |

Die $c'$ beziehen sich auf die später S. 710ff. diskutierte Formel von Reinganum; der neue Wert fügt sich ebenfalls in die bisherigen ein. Die Übereinstimmung wäre vielleicht nicht so vorzüglich, wenn bei 212·5° nicht so viele Bestimmungen hätten ausgeführt werden können. Bei den Dämpfen waren nun nicht so grosse Versuchsreihen bei 212·5° (der Temperatur, die die grössten Unsicherheiten gibt) möglich. Da aber, wie sich zeigen wird, der Temperaturkoeffizient bei Dämpfen viel grösser ist als von Luft, so ist die Annahme wohl begründet, dass wir auch für Dämpfe im wesentlichen die richtigen Temperaturkoeffizienten nach der benutzten Methode erhalten, namentlich wenn man die Reinganumschen $c'$ berechnet, die weit weniger variabel sind als die $C$.

Die Versuche mit Luft wurden ausser zu Beginn der ganzen Untersuchung noch einmal nach etwa drei Monaten ausgeführt. Beide Versuchsreihen zeigen gute Übereinstimmung. Auch am Schlusse der ganzen Untersuchung wurde noch einmal eine Reihe von Versuchen mit Luft ausgeführt, die ebenfalls mit den frühern Ergebnissen gut übereinstimmten.

### 4. Die Resultate an Dämpfen.

Untersucht wurden die Dämpfe von Äthyläther, Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Isopentan. Die Flüssigkeiten wurden von F. A. Kahlbaum bezogen, ausser dem Alkohol, den ich aus dem chemischen Institut der hiesigen Universität erhielt. Vor Verwendung wurden sie destilliert und die mittlere Fraktion bei konstanter Siedetemperatur aufgefangen. Diese Fraktion wurde zu den Versuchen benutzt. Der Äther wurde über Natrium destilliert. Während die acht zuerst genannten Substanzen erst kurz vor Beginn

der Untersuchung bezogen waren, war das Isopentan schon vor längerer Zeit hergestellt und zu andern Zwecken verwendet worden. Da sein Siedepunkt zu hoch gefunden wurde, so wurde es mehrmals destilliert; die zuletzt erhaltene mittlere Fraktion kam zur Verwendung. Bei der Auswahl der Substanzen war — abgesehen von dem Siedepunkt, der unter 100° liegen sollte — massgebend, dass sie verschiedenen chemischen Gruppen angehörten.

Die Mittelwerte aus den Beobachtungen sind in Tabelle 1 enthalten[1]).

Tabelle 1.

| Material | $\eta'_{100}$ | $\eta'_{212{\cdot}5}$ |
|---|---|---|
| Isopentan | 694·2 | 913·3 |
| Äthyläther | 758·5 | 967·8 |
| Aceton | 739·4 | 986 |
| Äthylalkohol | 851·8 | 1111 |
| Methylacetat | 796 | 1066 |
| Äthylacetat | 748·7 | 1003·8 |
| Chloroform | 1025 | 1302 |
| Benzol | 729·6 | 978·1 |

Versuche, bei denen das Quecksilber nicht einheitlich die Capillare hinabfloss, sind in den Tabellen nicht aufgenommen. Die Berechnung der Absolutwerte der Reibungskoeffizienten geschah in der Weise, dass die $\eta'$ mit dem Verhältnis $\frac{\eta_T}{\eta'_T}$ multipliziert wurden, wo $\eta_T$ den absoluten Reibungskoeffizienten der Luft, $\eta'_T$ den Relativwert des Reibungskoeffizienten der Luft bedeutete; für $\eta_{100}$ (Luft) wurde der von Breitenbach beobachtete Wert $2203.10^{-7}$ verwendet. Als Faktor, mit dem die $\eta'_{100}$ zu multiplizieren sind, ergibt sich somit $\frac{2203}{1729}10^{-7} = 1{\cdot}274.10^{-7}$. Derselbe Reduktionsfaktor konnte auch für die Versuche bei 212·5° verwendet werden, da der gefundene Temperaturkoeffizient der Luft mit dem von Breitenbach vollständig übereinstimmte. Eine direkte Rechnung ergab in der Tat für 212·5° den Reduktionsfaktor $1{\cdot}276.10^{-7}$. Zur Berechnung des $\eta$ wurde der Mittelwert $1{\cdot}275.10^{-7}$ benutzt.

Tabelle 2.

| Material | $\eta_{100} \cdot 10^7$ | $\eta_{212{\cdot}5} \cdot 10^7$ | $c'$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|
| Isopentan | 885·1 | 1164 | 229·4 | 500 |
| Äthyläther | 967·1 | 1234 | 180·1 | 325 |
| Aceton | 942·7 | 1257 | 251·2 | 670 |
| Äthylalkohol | 1090 | 1417 | 209·8 | 525 |

[1]) Die ausführlichen Tabellen der 119 Einzelbeobachtungen befinden sich in der Dissertation.

| Material | $\eta_{100} \cdot 10^7$ | $\eta_{212 \cdot 5} \cdot 10^7$ | $c'$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|
| Methylacetat | 1015 | 1359 | 258·0 | 660 |
| Äthylacetat | 954·6 | 1280 | 259·8 | 650 |
| Chloroform | 1307 | 1660 | 172·9 | 292 |
| Benzol | 930·2 | 1247 | 260 | 700 |

Beobachtungen über die innere Reibung von Dämpfen sind verhältnismässig zahlreich angestellt worden, doch ist das vorhandene zuverlässige Material — wie schon in der Einleitung gesagt wurde — sehr gering. Alle bisherigen Bestimmungen (bis auf die von Schumann und Pedersen) sind mit gesättigten Dämpfen ausgeführt. Die Versuche wurden teils mit der Transpirationsmethode, teils mittels der Dämpfung schwingender Scheiben angesteltt. Mit der Transpirationsmethode arbeiteten Lothar Meyer[1]) und seine Schüler[2]). Da bei diesen Untersuchungen stets dieselbe Capillare benutzt wurde, so stimmen die Resultate untereinander wohl gut überein, sind aber bis zu 50% gegen andere Bestimmungen zu gross. Dass die Resultate zu gross sind, hat zuerst Schumann mit der Dämpfungsmethode nachgewiesen[3]). Diese Methode benutzte auch Puluj[4]). Es sind jedoch auch die von Schumann angegebenen Absolutwerte des Reibungskoeffizienten nicht sehr genau, da bei der Anwendung der Dämpfungsmethode auf die Bestimmungen an Dämpfen in der Theorie der Versuche schon Glieder erster Ordnung vernachlässigt sind, und bei hohen Temperaturen sich grosse experimentelle Schwierigkeiten einstellen[5]). Auch die Temperaturkoeffizienten sind bei Schumann nicht richtig wiedergegeben. Es geht übrigens auch aus den von Schumann an Luft vorgenommenen Bestimmungen deutlich hervor, dass die Temperaturkoeffizienten bis 11% zu gross sind[6]). Zuverlässiger sind die Bestimmungen von Puluj.

Zum Vergleiche mit den von mir erhaltenen Werte des Reibungskoeffizienten mögen die von diesem an Äther und Chloroform angestellten Bestimmungen dienen. Von Puluj ist an Äther für $\eta_{36 \cdot 5}$ der Wert $793.10^{-7}$ beobachtet worden. Der von mir gefundene Wert für

[1]) Wied. Ann. **7**, 497 (1879); **16**, 394 (1882).

[2]) V. Steudel, Wied. Ann. **16**, 368 (1882); O. Schumann, Wied. Ann. **13**, 1 (1881).

[3]) Wied. Ann. **23**, 353 (1884); **27**, 91 (1886).

[4]) Wien. Ber. **78** [2], 279 (1878).

[5]) Vgl. M. Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz t. II, p. 32, wo auch die Arbeiten Schumanns einer eingehenden Kritik unterzogen werden.

[6]) Vgl. die interessante graphische Darstellung der Bestimmungen an Luft von J. Breitenbach in der Arbeit: Die innere Reibung von Gasen. Ann. d. Phys. [3] **67**, 803 (1899) und Beilage.

$\eta_{100}$ ist $967{\cdot}1.10^{-7}$. Zum Vergleiche berechne ich aus dem hier gefundenen Werte mit Hilfe des Wertes von $c'$ aus der Gleichung von Reinganum den Wert $\eta_{36{\cdot}5} = 778.10^{-7}$. Die Differenz beträgt nur etwa 1·7%. Für Chloroform erhält Puluj den Wert $\eta_{17{\cdot}4} = 1029.10^{-7}$; $\eta_{100}$ hat bei mir den Wert $1307.10^{-7}$ $\eta_{17{\cdot}4}$ zurückberechnet $= 1015.10^{-7}$; also eine Differenz von nur etwa 1·4%. Vor allem wichtig ist ein Vergleich mit den Beobachtungen von Pedersen. Dieselbe ist dadurch möglich, dass von mir ebenso wie von Pedersen Äthyläther und Äthylalkohol bei 100° untersucht wurden. Für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten von Äthyläther zu Luft erhält Pedersen den Wert 4·43; aus den vorliegenden Beobachtungen ergibt sich 4·39. Die entsprechenden Zahlen für Äthylalkohol sind bei Pedersen 4·86 und bei mir 4·94. Ein Vergleich mit den Beobachtungen Lothar Meyers gibt, wie zu erwarten, durchaus keine Übereinstimmung.

### 5. Die Temperaturabhängigkeit der Reibung.

#### a) Experimentelles.

Die Grösse der Temperaturabhängigkeit lässt sich am besten überblicken, wenn man die Reibung als $n^{te}$ Potenz der absoluten Temperatur betrachtet. Da nur zwei Temperaturen miteinander verglichen werden, ist natürlich damit nicht gesagt, dass man den Reibungskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur überhaupt durch eine derartige Formel darstellen kann, was ja in Wirklichkeit auch nicht der Fall ist. Aus den beiden Beobachtungstemperaturen ergeben sich in dieser Weise folgende Temperaturkoeffizienten:

Tabelle 3.

| $\frac{\eta_{212{\cdot}5}}{\eta_{100}}$ | $T^n$ |
|---|---|
| Äther | $T^{0{\cdot}93}$ |
| Chloroform | $T^{0{\cdot}91}$ |
| Äthylalkohol | $T^{0{\cdot}99}$ |
| Isopentan | $T^{1{\cdot}04}$ |
| Aceton | $T^{1{\cdot}09}$ |
| Methylacetat | $T^{1{\cdot}11}$ |
| Äthylacetat | $T^{1{\cdot}11}$ |
| Benzol | $T^{1{\cdot}11}$ |

Daraus geht hervor: Bei keinem der Dämpfe ist der Reibungskoeffizient proportional $T^{0{\cdot}5}$, wie er nach der ursprünglichen kinetischen Theorie rein elastischer Kugeln sein sollte. Das ist aber auch bekanntlich bei keinem Gase der Fall. Der kleinste bisher bekannte Wert für $n$ ist 0·62 für

Wasserstoff. Aber die Werte des Exponenten sind auch nicht so gross, wie sie nach den ältern Reibungsbestimmungen (von Schumann) an Dämpfen zu erwarten wären. Nach Schumanns Beobachtungen sollte $n$ für die von ihm untersuchten Dämpfe um 1·5 schwanken; zum Teil findet er etwas kleinere, zum Teil etwas grössere Werte. O. E. Meyer hat daher diese Beobachtungen mit guter Annäherung einfach durch $T^{1.5}$ dargestellt. Den grössten Wert für $n$ hat man bisher bei Quecksilberdampf gefunden, wo sich der Exponent zu 1·60 berechnet. Betrachten wir unsere Tabelle, so fallen zunächst zwei besonders kleine Temperaturkoeffizienten auf, nämlich bei Chloroform und Äther. Es dürften diese auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Äther sowohl wie Chloroform wirken bei der hohen Temperatur 212·5° auf Quecksilber ein, und es ist nicht ausgeschlossen, dass durch die chemische Einwirkung auf die untere Quecksilberoberfläche des herabfliessenden Fadens eine konstante Abweichung von den übrigen Resultaten bewirkt wird. Bei 100° stimmt das Resultat an Äther, wie wir sahen, mit dem von Pedersen gut überein. Das Gesamtergebnis der letzten Tabelle ist daher: Für Dämpfe von einem Siedepunkte unter 100° liegt in dem Intervall von 100—212° der Wert von $n$ etwa bei 1·1.

### b) Theoretisches.

Wenden wir uns zur theoretischen Seite, so können wir die Theorie von Maxwell der Abstossungen nach der 5. Potenz der Entfernung ausser acht lassen, welche für alle Gase und Dämpfe den Temperaturkoeffizienten $T^1$ ergeben würde, was keineswegs der Fall ist. Von den andern noch vorliegenden Theorien soll zunächst auf die von Sutherland (l. c.) näher eingegangen werden, aus welcher für den Temperaturkoeffizienten der Wert $\frac{T^{0.5}}{1+\frac{C}{T}}$ folgt. $C$ ist proportional der Arbeit, die gewonnen wird, wenn zwei Moleküle aus grösserer Entfernung sich bis zur Berührung nähern. Diese Formel schien nun nach den bisherigen experimentellen Resultaten nicht mehr mit der Erfahrung im Einklang zu sein, wenn man sie auf Dämpfe anwendet. Denn eine Temperaturabhängigkeit $T^{1.5}$ kommt schon auf $C = \infty$ heraus. Damit würde aber diese Grösse bei Dämpfen ihre physikalische Bedeutung verlieren, und es würde zwischen Gasen und Dämpfen ein viel zu grosser Unterschied geschaffen. Zudem liessen sich die Resultate von Koch an Quecksilberdampf $T^{1.6}$ selbst durch ein unendlich grosses $C$ nicht darstellen. Auf meine Ergebnisse, die zu einem viel kleinern Tempe-

raturkoeffizienten führen, ist die Formel von Sutherland wieder anwendbar. Werte von $C$ finden sich in Tabelle 2.

Eine allgemeine Anwendbarkeit der Sutherlandschen Formel wäre aber nur dann möglich, wenn noch etwa das Resultat von Koch sich als zu gross herausstellen sollte.

Reinganum hat in Berücksichtigung des bisher vorliegenden Materials seiner theoretisch besser begründeten Formel den Vorzug gegeben, da sie auch beliebig grosse Temperaturkoeffizienten darstellt. Sie beruht auf derselben Grundvorstellung wie die von Sutherland, dass die Moleküle in grössern Entfernungen sich anziehen, in bestimmter kleiner sich aber wie elastische Kugeln verhalten, führt aber durch Anwendung des Boltzmannschen Satzes von der räumlichen Verteilung von Massenpunkten bei Vorhandensein von Kräften zwischen denselben zu einem Ausdruck, der anstatt des Gliedes $1+\frac{C}{T}$ die Grösse $e^{\frac{c'}{T}}$ enthält. Sie liefert also für $c'$ stetig wachsende Werte, auch wenn $n$ den Wert 1·5 überschreitet, so dass sie erlaubt, Dämpfe von gleichen Gesichtspunkten aus wie Gase in bezug auf molekulare Weglängen usw. zu behandeln. Die Gleichungen dieser Theorie sollen im folgenden bei der Anwendung der Beobachtungsresultate zugrunde gelegt werden. Dass aber auch die Theorie von Sutherland auf Grund des neuen Materials wieder Anwendungsfähigkeit bekommt, sei ausdrücklich bemerkt. Ein gewisser Vorzug der Sutherlandschen Formel bei tiefen Temperaturen wird im Abschnitt 8 besprochen.

Dieselben Vorstellungen wie den Theorien von Sutherland und Reinganum liegen auch der Diffusionstheorie von Langevin zugrunde. Auch dieser nimmt elastische Kugeln an, setzt jedoch für grössere Entfernung das spezielle Anziehungsgesetz der fünften Potenz der Entfernung voraus. Langevin gibt seine Resultate nur graphisch; drückt man seine Kurve durch eine empirische Gleichung[1]) aus, so erhält man in vollkommener Annäherung an seine Zeichnung für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten den Ausdruck $\frac{T^{1\cdot5}}{1+\frac{a}{\sqrt{T}}e^{-b\sqrt{T}}}$.

Überträgt man nun diese Theorie auf die Reibung, wobei man allerdings berücksichtigen muss, dass eine gewisse Strenge, die der Ableitung

[1]) Die Gleichung verdanke ich Herrn Professor Reinganum; die Auswertung der bei Langevin vorkommenden elliptischen Integrale wurde von mir eingehend wiederholt.

von Langevin beiwohnt, hierdurch verloren geht[1]), so erhält man für den Temperaturkoeffizienten der Reibung $\frac{T^{0.5}}{1+\frac{a}{\sqrt{T}}e^{-b\sqrt{T}}}$. Diese Formel führt auch für den absoluten Nullpunkt zu einem endlichen Wert des Reibungskoeffizienten. Ihre nähere Diskussion dürfte jedenfalls auch von Interesse sein, ist aber hier nicht vorgenommen. Zum Vergleich sind die Gleichungen der einzelnen Theorien in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Natur der Moleküle | Innere Reibung | Temperaturgesetz |
|---|---|---|
| Kraftzentra, die sich proportional mit $r^{-n}$ abstossen | $\frac{km\bar{c}}{\sqrt{2}\pi\sigma_0^2}\left(\frac{\bar{c}}{\bar{c}_0}\right)^{\frac{4}{n-1}}$ | $T^{\frac{1}{2}+\frac{2}{n-1}}$ |
| Elastische Kugeln mit Anziehung (*Sutherland*) | $\frac{k\varrho\bar{c}}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2\left(1+\frac{C}{T}\right)}$ | $\frac{T^{1/2}}{1+\frac{C}{T}}$ |
| Elastische Kugeln mit Anziehung (*Reinganum*) | $\frac{k\varrho\bar{c}}{\sqrt{2}\pi N\sigma^2 e^{\frac{c'}{T}}}$ | $\frac{T^{1/2}}{e^{\frac{c'}{T}}}$ |
| *Langevin* (in Form von *Reinganum*) | $\frac{k\sqrt{T}}{\sqrt{2}\pi N\left(\sigma^2+\frac{a'}{\sqrt{T}}e^{-b\sqrt{T}}\right)}$ | $\frac{T^{1/2}}{1+\frac{a}{\sqrt{T}}e^{-b\sqrt{T}}}$ |

### 6. Die abgeänderte Lothar Meyersche Beziehung.

Die kinetische Gastheorie erlaubt, den von den Molekülen eingenommenen Raum auf zwei verschiedene Weisen zu berechnen. Einmal ist nach der van der Waalsschen Theorie das kritische Molekularvolumen für alle Substanzen das gleiche Vielfache des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes, und das kritische Molekularvolumen steht auch wieder nahezu im gleichen Verhältnis zum Molekularvolumen beim normalen Siedepunkt. Folglich geben die Koppschen (beim Siedepunkt gemessenen) Molekularvolumina ein relatives Mass für den von den Molekülen ausgefüllten Raum. Zweitens enthält die übliche Formel der kinetischen Theorie für die innere Reibung der Gase die Summe aller Querschnitte der Moleküle. Durch geeignete Potenzierung dieser Gleichung lässt sich daher das von den Molekülen

[1]) Die Behandlung der Diffusion besteht in der Auswertung der Grösse $B(\overline{\xi^2})$; für die Reibung dagegen ist die Kenntnis von $B(\overline{\xi\eta})$ nötig. (S. Bolzmann, Gastheorie, I. Bd. S. 166 ff.) Streng genommen wird daher der Temperaturkoeffizient in beiden Fällen eine etwas verschiedene Funktion sein.

eingenommene Volumen als Faktor auch hier erhalten, so dass diese Gleichung ebenfalls erlaubt, das Molekularvolumen zu berechnen. Indem Lothar Meyer die immer noch am meisten verbreitete Reibungsformel der kinetischen Gastheorie verwandte, die sämtliche Kräftewirkungen bei Annäherung zweier Moleküle durch den Stoss zweier im übrigen kräfteloser, elastischer Kugeln ersetzt, erhielt er die Formel für das Molekularvolumen $V_s$:

$$V_s = k[M(1+\alpha t)]^{3/4} \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right)^{3/2} \quad (4)$$

(Alle Grössen, die sich auf den Siedepunkt beziehen, sollen mit dem Index $s$ bezeichnet werden.) Der Proportionalitätsfaktor $k$ lässt sich aus der Theorie ebenfalls zahlenmässig bestimmen; doch berechnete Meyer denselben auf empirischem Wege durch Vergleich mit dem Molekularvolumen der schwefligen Säure bei ihrem Siedepunkte zu $3 \cdot 10^{-6}$. Führt man in Formel (4) noch die absolute Temperatur ein, so erhält man:

$$V_s = 0{\cdot}447 \cdot 10^{-7} [MT]^{3/4} \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right)^{3/2} \quad (5)$$

Die Anwendung dieser Formel auf die von Lothar Meyer und seinen Mitarbeitern untersuchten Dämpfe ergab zwar für $V_s$ meist gute Relativwerte, aber in der Regel einen um die Hälfte zu kleinen Wert. Dies hat in erster Linie seinen Grund darin, dass die zur Berechnung benutzten Reibungskoeffizienten, wie schon Seite 707 erwähnt, ca. 50% zu gross sind[1]). Aber auch bei Zugrundlegung von einwandsfreiem Material, wie es das von Pedersen ist, zeigt sich die Gleichung (5) nicht erfüllt; es bleiben vielmehr systematische Abweichungen übrig, wenn auch der Zahlenfaktor im Verhältnis zu $SO_2$ weit besser wird. Man sieht dies an den drei von Pedersen untersuchten isomeren Äthern, Diisopropyläther, Isopropylpropyläther und Dipropyläther. Die folgende Tabelle enthält deren Siedepunkt in Graden Celsius, das von Pedersen aus der Gleichung (5) und das nach der Koppschen Regel berechnete Molekularvolumen.

Tabelle 5.

| Untersuchte Substanzen | Siedepunkt in °C | $V_s$ nach *L. Meyer* | $V_s$ nach *Kopp* |
|---|---|---|---|
| Diisopropyläther | 68·5—69 | 157·51 | 150·8 |
| Isopropylpropyläther | 76·5—77 | 163·2 | „ |
| Dipropyläther | 84·5—86·5 | 173·08 | „ |

[1]) Nachdem schon Schumann 1884 auf diese Tatsache aufmerksam gemacht hat, ist es nicht ganz verständlich, wenn 1907 Brillouin a. a. O. S. 82 schreibt: „Il est très intéressant de constater que le volume moléculaire à l'état de vapeur

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des aus der Reibung berechneten Molekularvolumens von der Höhe des Siedepunktes.

Wir legen daher statt der Theorie, die zu Gleichung (5) führt, die Theorie von Reinganum zugrunde, und zwar in der Form, wie sie sich in der letzten Abhandlung von Reinganum über diesen Gegenstand vorfindet[1]). Diese Theorie zerlegt, wie schon erwähnt, die gegenseitige Wirkung zweier Moleküle in eine Anziehung bei grösserem Abstand der Moleküle voneinander (der jedoch immer noch mit den Dimensionen der Moleküle vergleichbar ist) und eine Stosswirkung bei Annäherung auf einen gewissen Zentralabstand, der als Molekulardurchmesser $\sigma$ zu bezeichnen ist. Indem so nicht mehr die ganze Wirkung zweier Moleküle durch eine Stosskugel ersetzt wird, erhält man den Vorteil, dass der Radius der eigentlichen Stosskugel unabhängig von der Temperatur wird, was sonst nicht der Fall ist, so dass man unter den neuen Voraussetzungen die molekularen Querschnitte verschiedener Substanzen untereinander wie auch mit den nach Kopp berechneten Molekularvolumina vergleichen kann. Die dazu in Betracht kommenden Formeln sind folgende (siehe Reinganum a. a. O. Gleich. 1—4).

$$\eta = 0{\cdot}3227\,\varrho\,\bar{c}\,L; \tag{6}$$

$$12\,x = \frac{\varrho}{\varrho_k}; \tag{7}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi N \sigma^2 e^{\frac{c'}{T}}}; \tag{8}$$

$$x = \frac{N\pi\sigma^3}{6}. \tag{9}$$

Hier bedeutet:

$\eta$ Koeffizient der innern Reibung;
$\varrho$ Gasdichte;
$N$ zugehörige Absolutzahl der Moleküle in der Volumeneinheit;
$x$ zugehörige Raumerfüllung pro Volumeneinheit;
$\varrho_k$ kritische Dichte;
$\bar{c}$ Wurzel aus dem mittlern Quadrat der Molekulargeschwindigkeit;
$L$ mittlere Weglänge;
$\sigma$ Molekulardurchmesser;

est sensiblement 0·47 du volume moléculaire liquide de Kopp à la même température.“ Vgl. auch Ann. 1 auf S. 35.

[1]) M. Reinganum, Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie. Ann. d. Phys. [4] 28, 142 ff. (1909).

$T$ absolute Temperatur;

$c'$ eine Konstante, die mit dem Potential der Anziehungskräfte bei der Berührung der Kugeln in bestimmter Weise zusammenhängt[1]).

Der Faktor 12 in (7) drückt die van der Waalssche Hypothese aus, dass die Raumerfüllung beim kritischen Volumen für alle Flüssigkeiten $^1/_{12}$ des ganzen zur Verfügung stehenden Raumes ist. Formt man (7) um, indem man für $\varrho$ die Dichte beim Siedepunkt $\varrho_s$ einsetzt und berücksichtigt man in bekannter Weise, dass die normalen Siedepunkte nahezu „übereinstimmende" Temperaturen sind, und dass die Kompressibilität der Flüssigkeiten sehr gering ist, d. h. statt gleicher reduzierter Drucke gleiche Drucke genommen werden dürfen, so sollte $\varrho_s$ für alle Substanzen in gleichem Verhältnis zur kritischen Dichte stehen. Für Benzol[2]), das als normaler Körper betrachtet werden kann, ist $\varrho_s : \varrho_k = 2{\cdot}673$; folglich wird $x_s$, die Raumerfüllung beim normalen Siedepunkt, gleich 0·2229. Da das Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht völlig erfüllt ist, so ist zu erwarten, dass für verschiedene Flüssigkeiten die Raumerfüllung sowohl beim kritischen Punkt wie beim normalen Siedepunkt nicht genau derselbe Bruchteil des zugehörigen Gesamtvolumens ist[3]). Diese Abweichungen kommen jedoch weniger in Betracht bei der Siedetemperatur, bei welcher die Kompressibilität sehr gering ist, als bei der kritischen Temperatur, so dass die Annahme, dass $x_s$ für alle Körper gleich sei, keinen grossen Fehler verursachen kann. Der Fehler ist also viel geringer, als wenn man dieselbe Annahme für $x_k$ (= Raumerfülluug beim kritischen Punkt) macht, was bei H. Sirk a. a. O. implicite der Fall ist.

Berücksichtigt man nun, dass:

$$N_s . m = \varrho_s$$

und setzt man:

$$\frac{M}{\varrho_s} = V_s,$$

wo $V_s$ das Koppsche Molekularvolumen bedeutet, dann kann man unter Hinzunahme der aus der Gasdruckformel folgenden Beziehung:

$$\overline{c} = 15800 \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M}} \frac{cm}{sec}$$

aus den Gleichungen (6)—(9) für $V_s$ den Ausdruck ableiten:

[1]) M. Reinganum, Ann. d. Phys. [4] **10**, 334 (1903).

[2]) Die Daten aus W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 229.

[3]) H. Sirk, Zur Berechnung der molekularen Dimensionen. Ann. d. Phys. [4] **25**, 894 (1908).

$$V_s = K.\frac{(MT)^{\frac{3}{4}}}{\eta^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{3c'}{2T}}}. \qquad (10)$$

Von Gleichung (5) unterscheidet sich (10) durch den Faktor $e^{\frac{3c'}{2T}}$ im Nenner. Man sollte also in Tabelle 5 konstante $V_s$ erhalten, wenn man die Werte der dritten Spalte mit $e^{-\frac{3c'}{2T}}$ multipliziert. Nun sind zwar die $c'$ für die betreffenden Substanzen von Pedersen nicht bestimmt worden; aus Tabelle 6 ergibt sich aber, dass $c'$ für die von uns untersuchten Körper nahezu die Hälfte der kritischen Temperatur und damit nach der Guldbergschen Regel $^3/_4$ mal der Siedetemperatur in absolutem Masse ist. $T$ ist bei den Versuchen von Pedersen 373. Also sind in erster Annäherung die Werte aus Tabelle 5 mit $e^{-\frac{9\,Ts}{8.373}}$ zu multiplizieren. Auf diese Weise erhält man für $V_s$ 56·67, 56·81 und 58·74, also Zahlen, die bis auf 5% und damit innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Koppschen Regel konstant sind, während die Zahlen der Tabelle um 10%, also viel zu sehr ansteigen. Etwas grössere $c'$ als nach der gemachten Schätzung würden Konstanz innerhalb 1% ergeben. Nimmt man nun das Mittel der drei erhaltenen Werte, nämlich 57·24, so muss man, um zu dem Zahlenwert $V_s = 150{\cdot}8$ zu kommen, den die Koppsche Regel fordert, den empirischen Proportionalitätsfaktor der Gleichung zu:

$$K = \frac{0{\cdot}447.150{\cdot}8.10^{-7}}{57{\cdot}24} = 1{\cdot}178.10^{-7}$$

annehmen.

Da sich somit zeigt, dass die Gleichung (10) gegenüber der frühern, in der das Exponentialglied fehlt, eine wesentlich bessere Konstanz des Molekularvolumens isomerer Körper ergibt, wandte ich dieselbe Betrachtung auf mein eigenes Material an, wobei ich den Vorteil hatte, experimentell bestimmte $c'$ verwenden zu können. Ich erhalte aus demselben die Gleichung:

$$V_s = 1{\cdot}16.10^{-7}[MT]^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{1}{\eta . e^{\frac{c'}{T}}}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (11)$$

Die folgende Tabelle enthält die mit Formel (11) berechneten Molekularvolumina.

Tabelle 6.

| Material | $T_k$ | $M$ | $V_s$ (beob.) | $V_s$ (Kopp) | $V_s$ (Reibung) | $\frac{c'}{T_k}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isopentan | 460 | 72·1 | 118·4 | 121 | 116·4 | 0·499 |
| Äthyläther | 466 | 74·08 | 106·6 | 107 | (100·3) | 0·386 |
| Aceton | 508 | 58 | 77·2 | 78·2 | 82·4 | 0·495 |
| Methylalkohol | 513 | 32·03 | 42·4 | 40·8 | (36·1) | 0·68 |
| Äthylalkohol | 516 | 46·05 | 62·3 | 62·8 | 65·8 | 0·407 |
| Methylacetat | 513 | 74·05 | 83·8 | 86 | 86·9 | 0·515 |
| Äthylacetat | 523 | 88·05 | 108 | 108 | 107·8 | 0·497 |
| Chloroform | 533 | 119·4 | 84·5 | 84·9 | 81·7 | 0·325 |
| Benzol | 561·5 | 78·05 | 96·1 | 99 | 101·4 | 0·464 |

Die in Klammern angegebenen Werte wurden mit $c' = 0{\cdot}5\,T_k$ berechnet. Die gute Übereinstimmung zeigt, dass auf Grund der Sutherland und Reinganumschen Vorstellungen — zunächst mit Hilfe der Reinganumschen Gleichungen — unabhängig von zufällig gewählten Temperaturen die Molekularvolumina über ein grosses Gebiet von Flüssigkeiten richtig berechnet werden können. Somit ist dieses Problem wohl in befriedigender Weise gelöst.

Aber auch dann, wenn man schwerer koerzible Dämpfe und Gase, wie Chloroform, Kohlensäure, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Argon hinzuzieht, gibt die Gleichung (11) immer hinreichend richtige Werte für $V_s$. Diese Gleichung ist nämlich nur unwesentlich verschieden von der Gleichung (5) bei Reinganum (Molekulare Dimensionen auf Grund der kinetischen Gastheorie, S. 144), indem dort nur ein aus kritischem Druck und Temperatur berechnetes kritisches Volumen an Stelle des bei mir benutzten Koppschen Molekularvolumens verwendet wird. Hier zeigt sich durch die Einführung des Temperatureinflusses $e^{c'/T}$ die Loschmidtsche Zahl für ein weites Gebiet von Gasen sehr verschiedener Kondensierbarkeit konstant, während die alte Theorie, die einen solchen Einfluss weglässt, wie Herr Sirk gezeigt hat, „Loschmidtsche Zahlen" liefert, die von Wasserstoff bis zu den Dämpfen um etwa das vierzehnfache ansteigen.

Macht man eine Anwendung der Formel (11) für Gase, so wird es gut sein, um einen möglichst exakten Vergleich durchführen zu können, $c'$ aus einem Temperaturintervall zu berechnen, das nicht zu fern vom normalen Siedepunkt des betreffenden Gases liegt und etwa zwischen die kritische Temperatur und den normalen Siedepunkt fällt. Denn auch bei Dämpfen wurden die $c'$ aus diesem Temperaturintervall gewonnen. Nur wenn die Form $e^{c'/T}$ absolut richtig wäre, also die Reibung durch diese Form für das ganze Temperaturgebiet dargestellt würde, könnte man auch unbedenklich für schwerer koerzible Gase aus

Zimmertemperatur und höherer Temperatur $c'$ berechnen. Diese letztere Berechnungsart gibt schon recht konstante Werte für die Loschmidtsche Zahl. Ich will mich daher in vorliegender Arbeit auf eine Prüfung an einem solchen Gase beschränken, für das wirklich bei tiefer Temperatur die Temperaturabhängigkeit der Reibung gemessen wurde, nämlich für Stickstoff. Im achten Kapitel soll dann die Frage behandelt werden, wie weit die Form $e^{c'/T}$ für das ganze Gebiet bei Stickstoff verwendbar ist.

Bestelmeyer findet für Stickstoff[1])

$$\frac{\eta_{194\cdot38}}{\eta_{82\cdot86}} = \frac{0\cdot7207}{0\cdot3207} = 2\cdot247,$$

wobei die Indices der $\eta$ die zugehörigen absoluten Temperaturen bedeuten. Daraus berechnet sich $c' = 55\cdot33$ (und $\frac{c'}{T_k} = 0\cdot435$). Nimmt man den Wert für $\eta$ bei 17° zu $1735.10^{-7}$ (nach v. Obermayer) an, so erhält man $\eta_{82\cdot86} = 556\cdot4.10^{-7}$. Mithin ergibt Formel (11) $V_s = 34\cdot38$. Nach den Messungen von Baly und Donnan ist die Dichte des Stickstoffes beim Siedepunkt 0·806; daraus folgt für das direkt gemessene Molekularvolumen $V_s = \frac{28\cdot02}{0\cdot806} = 34\cdot76$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem aus der Reibung berechneten Werte. Es ergibt sich also für Gase und Dämpfe von Stickstoff bis Benzol das Molekularvolumen richtig und damit, wie wir später zeigen werden, auch die Loschmidtsche Zahl nach der neuern Theorie in vollständiger Konstanz.

### 7. Absolute molekulare Dimensionen.

Führt man in Gleichung (10) statt des empirischen Zahlenfaktors $K$ die sich aus den vorhergehenden Gleichungen (6)—(9) ergebenden theoretischen Zahlenwerte ein, so erhält man:

$$V_s = \frac{M^{\frac{1}{4}} . 15800^{\frac{3}{2}} . T^{\frac{3}{4}} m^{\frac{1}{2}}}{3\cdot098^{\frac{3}{2}} . 2^{\frac{3}{4}} . 6 . \pi^{\frac{1}{2}} . 0\cdot2229\eta^{\frac{3}{2}} e^{\frac{3c'}{2T}}}. \qquad (12)$$

Man kann nun diese Gleichung mit der den empirischen Zahlenfaktor $k = 1\cdot16.10^{-7}$ enthaltenden Formel (11) vergleichen und hierdurch die Masse $m$ in absolutem Masse berechnen. Ersetzt man in

[1]) Ann. d. Phys. [4] 13, 944 (1904).

(12) $m$ durch den Ausdruck $M/A$, wo $A$ die Absolutzahl der Moleküle ist, die in einem Grammoleküle enthalten sind, dann ergibt sich:

$$\frac{15800^{\frac{3}{2}}}{A^{\frac{1}{2}} \cdot 3{\cdot}098^{\frac{3}{2}} \cdot 2^{\frac{3}{4}} \cdot 6\pi^{\frac{1}{2}} \cdot 0{\cdot}2229} = 1{\cdot}16 . 10^{-7}$$

oder:

$$A = 6{\cdot}20 . 10^{23}. \tag{13}$$

Die Zahl $A$ ergibt sich also jetzt in ebenso weitgehendem Masse unabhängig von der Substanz, als sich aus (11) das Quadrat von $V_s$ richtig berechnet. Dies ist aber, wie aus dem letzten Kapitel hervorgeht, durchaus der Fall.

Vergleichen wir ferner den Zahlenwert $A$ mit den zuverlässigsten Bestimmungen der Zahl der Moleküle im g-Molekül aus andern Daten. Es kommen dabei hauptsächlich die auf Grund der Planckschen Theorie der Strahlung ausgeführten Berechnungen und die Rutherford-Geigersche Zählung der $\alpha$-Partikeln mit Bestimmung ihrer Ladung in Betracht. Man erhält so nach:

Planck $A = 6{\cdot}16 . 10^{23}$,
Rutherford $A = 6{\cdot}2 \ . 10^{23}$,
Reinganum-Rappenecker $A = 6{\cdot}20 . 10^{23}$.

Auf diese wiederum hervorragende Übereinstimmung der Zahlengrössen ist aber, so überraschend sie ist, bedeutend weniger Wert zu legen als auf die Tatsache, dass sich jetzt für alle Gase gleiche Werte für $A$ ergeben. Die kinetische Theorie war zwar die erste, aus der überhaupt Absolutzahlen der Moleküle gewonnen werden konnten; exakte Zahlenwerte aber lassen sich auch in der hier zugrundegelegten verbesserten Form der Theorie aus folgendem Grunde noch nicht gewinnen.

Der Zahlenfaktor in Gleichung (6) ist nämlich noch sehr unsicher. Um dies einzusehen, braucht man nur die drei äusserst mühevollen Abhandlungen L. Boltzmanns 1880—1881 zur Theorie der Gasreibung zu lesen[1]), in denen er — ohne abschliessendes Resultat — versucht hat, die Berechnung des Zahlenfaktors der Reibung auf eine sichere Basis zu stellen. Ferner ist in (7) der Zahlenwert der Raumerfüllung noch unsicher. Also entweder sind jene in der Berechnung von $A$ in der dritten und zweiten Potenz enthaltenen Zahlenwerte nur zufällig richtig, oder ihre Fehler haben sich für die Berechnung von $A$ herausgehoben.

[1]) L. Boltzmann, Wiss. Abh. 2, 388—556 (1909).

Keinesfalls darf man, wie es in der Literatur nur zu häufig und immer wieder geschieht, nach dem bisherigen Stand der Theorie den beiden genannten Zahlenfaktoren ohne weiteres vertrauen.

### 8. Vergleich der Sutherlandschen und Reinganumschen Formeln bei tiefen Temperaturen.

Wollen wir aus den Formeln von Sutherland und Reinganum auf die Reibung bei sehr tiefen Temperaturen schliessen, so ist bei beiden zu berücksichtigen, dass sie für den absoluten Nullpunkt für die mittlere Weglänge zu dem Werte Null führen und daher kaum soweit extrapoliert werden dürfen.

Ein gewisser Vorzug der Sutherlandschen Darstellung liegt jedoch darin, dass der Ausdruck $1+\frac{C}{T}$ bei sehr tiefen Temperaturen weniger rasch unendlich wird als der entsprechende Ausdruck der Reinganumschen Gleichung $e^{c'/T}$. Es ist also zu erwarten, dass bei tiefen Temperaturen die Sutherlandsche Darstellung trotz ihrer unvollkommenern Herleitung bessere Resultate gibt als die Reinganumsche.

Das ist in der Tat der Fall, wie sich aus den Versuchen von A. Bestelmeyer (loc. cit.) über die innere Reibung des Stickstoffes ergibt. Bestelmeyer hat die Reibung des Stickstoffes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in einem Intervalle von — 192 bis + 300° untersucht und die Beobachtungen mit den nach der Sutherlandschen Theorie sich ergebenden Zahlen verglichen. Wie sich aus Tabelle 7, Spalte 2 und 3 ergibt, ist die Übereinstimmung eine recht gute; doch zeigt sich bei der tiefsten Temperatur schon eine deutliche Abweichung von etwa 2% in dem zu erwartenden Sinne eines zu grossen Wertes nach der Formel. Berechnet man sich nun aus den Temperaturen 17 und — 78 bis — 79° die Konstante $c'$ der Reinganumschen Gleichung und versucht mit diesem $c'$ die Beobachtungen bei — 190° wiederzugeben, so erhält man dagegen Abweichungen bis zu 12%. Während nämlich die Beobachtung für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten bei — 190 und 17° den Wert 0·3258 liefert, berechnet sich dieses Verhältnis zu 0·2868. Es bestätigt sich also die oben ausgesprochene Vermutung, dass die Exponentialform bei sehr tiefen Temperaturen noch mehr als die Sutherlandsche zu kleine Werte gibt. Der eigentliche Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass bei der Berechnung der Verdichtung um ein Molekül eine Korrektion auf Raumerfüllung nicht angebracht ist.

Bezeichnet $\sigma$ den Durchmesser eines Moleküls und $\varepsilon$ eine sehr kleine Grösse, so wollen wir unter $v_\sigma$ das Volumen einer Kugelschale um den Mittelpunkt eines Moleküls mit den Radien $\sigma$ und $\sigma + \varepsilon$ verstehen. $V_\sigma$ sei das Gesamtvolumen aller dieser Kugelschalen und $N_\sigma$ die Anzahl der in $V_\sigma$ liegenden Molekülzentren, während $V_g$ der übrige Raum des Gases mit den darin befindlichen Molekülen $N_g$ sei. Reinganum hat nun gezeigt, dass bei Annahme von Anziehungskräften sich die Molekülzahlen $N_\sigma | N_g$ verhalten wie die mit einem Faktor multiplizierten Volumina $V_\sigma | V_g$. Die mathematische Ableitung ergibt diesen Faktor zu $e^{c|T}$. Die Gleichung:

$$\frac{N_\sigma}{N_g} = \frac{V_\sigma}{V_\sigma} e^{\frac{c}{T}}$$

ist für den eigentlichen Gaszustand als richtig anzusehen. Die Grössen $N_\sigma | V_\sigma$ und $N_g | V_g$ sind den entsprechenden Dichten $\varrho_\sigma$ und $\varrho_g$ proportional. Die Dichte $\varrho_g$ kann, da $N_\sigma$ gegen $N$ und $V_\sigma$ gegen $V$ eine kleine Grösse ist, gleich der beobachteten Dichte $\varrho$ des Gases gesetzt werden. Dies lässt sich in der Form schreiben:

$$\varrho_\sigma = \varrho e^{\frac{c}{T}}.$$

Gehen wir jetzt zu sehr tiefen Temperaturen herab, so wird nach der Theorie im Einklang mit der Erfahrung die Dichte in unmittelbarer Umgebung eines Moleküles immer grösser. Während aber die Theorie für $T = O$ die Verdichtung um um jedes Molekül unendlich werden lässt, findet in Wirklichkeit die Vergrösserung der Dichte nur bis zu einem Grenzwerte statt, der durch das Eigenvolumen der Moleküle bestimmt ist. Soll der wirkliche Vorgang richtig beschrieben werden, so dürfen bei tiefen Temperaturen die Eigenvolumina der Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden; es ist vielmehr dieses Eigenvolumen in der Weise in der obigen Gleichung zur Geltung zu bringen, dass bei $T = O$ die Verdichtung endlich bleibt und bei höhern Temperaturen der Einfluss der anzubringenden Korrektion immer mehr verschwindet. Durch eine Gleichung von der Form:

$$\varrho_\sigma = \varrho e^{\frac{c''}{T + \alpha}},$$

wo $\alpha$ eine „Volumenkorrektion" bedeutet, wird den ausgesprochenen Bedingungen genügt werden können. Der Faktor $e^{\frac{c''}{T+\alpha}}$ wäre nun überall an Stelle von $e^{c|T}$ zu setzen. Es lautet daher die korrigierte Formel für die innere Reibung:

Tabelle 7.

Innere Reibung des Stickstoffes.

| Nr. | 1 Temperatur $T_k$ des Bades | 2 $\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ | 3 $\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ nach Sutherland $(C = 110{\cdot}6)$ | 4 Differenz in Prozent | 5 nach Formel (14) $\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ $a = 49{\cdot}75$ $c'' = 110{\cdot}95$ | 6 Differenz in Prozent | 7 nach Langevin $\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ $a = 25{\cdot}64$ $b = 0{\cdot}1018$ | 8 Differenz in in Prozent |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 573·44 | 1·6288 | 1·6282 | + 0·09 | 1·6312 | − 0·22 | — | — |
| 2 | 371·45 | 1·2056 | 1·2045 | + 0·04 | 1·2054 | + 0·02 | 1·1587 | + 3·8 |
| 3 | 194·47 | 0·7206 | 0·7210 | − 0·06 | 0·7206 | ± 0·0 | — | — |
| 4 | 194·39 | 0·7201 | 0·7207 | − 0·08 | 0·7205 | − 0·06 | — | — |
| 5 | 194·36 | 0·7210 | 0·7206 | + 0·06 | 0·7204 | + 0·08 | 0·7173 | + 0·5 |
| 6 | 194·35 | 0·7209 | 0·7206 | + 0·04 | 0·7204 | + 0·07 | — | — |
| 7 | 194·34 | 0·7208 | 0·7206 | + 0·03 | 0·7202 | + 0·08 | — | — |
| 8 | 84·37 | 0·3258 | 0·3224 | + 1·1 | 0·3269 | − 0·33 | — | — |
| 9 | 84·32 | 0·3263 | 0·3222 | + 1·3 | 0·3267 | − 0·12 | — | — |
| 10 | 83·89 | 0·3245 | 0·3204 | + 1·3 | 0·3250 | − 0·16 | — | — |
| 11 | 83·88 | 0·3242 | 0·3204 | + 1·2 | 0·3249 | − 0·22 | — | — |
| 12 | 83·11 | 0·3215 | 0·3172 | + 1·4 | 0·3219 | − 0·12 | — | — |
| 13 | 83·08 | 0·3215 | 0·3171 | + 1·4 | 0·3218 | − 0·09 | — | — |
| 14 | 82·78 | 0·3198* | 0·3159 | + 1·3 | 0·3206 | + 0·25 | — | — |
| 15 | 82·70 | 0·3203* | 0·3156 | + 1·5 | 0·3203 | ± 0·0 | — | — |
| 16 | 82·34 | 0·3185* | 0·3141 | + 1·4 | 0·3188 | − 0·10 | — | — |
| 17 | 82·28 | 0·3180* | 0·3138 | + 1·3 | 0·3186 | − 0·19 | — | — |
| 18 | 82·11 | 0·3188 | 0·3132 | + 1·8 | 0·3179 | + 0·28 | — | — |
| 19 | 82·05 | 0·3190 | 0·3129 | + 2·0 | 0·3177 | + 0·41 | — | — |
| 20 | 81·81 | 0·3161 | 0·3119 | + 1·3 | 0·3167 | − 0·20 | — | — |
| 21 | 81·52 | 0·3155 | 0·3107 | + 1·6 | 0·3156 | − 0·04 | — | — |
| 22 | 81·50 | 0·3155 | 0·3106 | + 1·6 | 0·3155 | ± 0·0 | — | — |
| 23 | 81·08 | 0·3140 | 0·3089 | + 1·6 | 0·3138 | + 0·06 | — | — |
| 24 | 81·07 | 0·3139 | 0·3089 | + 1·6 | 0·3138 | + 0·04 | 0·3130 | + 0·3 |

$$\eta = \frac{\varrho \cdot \bar{c} \cdot 0{\cdot}3227}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2 e^{\frac{c''}{T+a}}}. \tag{14}$$

Für Stickstoff ergibt sich aus den Versuchen Bestelmeyers $c'' = 110{\cdot}95$ und $a = 49{\cdot}57$. Die neue Formel zeigt, wie Tabelle 7 (S. 721) lehrt, sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zwischen 81 und 573° absolut. Dass aber die einfache Formel auch bei sehr tiefen Temperaturen für verhältnismässig kleinere Temperaturintervalle gültig ist, zeigt die gute Übereinstimmung in Abschnitt VII. Die Bestelmeyerschen Beobachtungen lassen sich auch zur Prüfung der Langevinschen Formel (vgl. S. 710) verwenden. Für die Konstanten der Formel ergeben sich aus den Bestimmungen bei den absoluten Temperaturen 84, 290 und 573 die Werte $a = 25{\cdot}64$ und $b = 0{\cdot}1018$. Wie die Tabelle 7 in Spalte 7 und 8 zeigt, gibt die Formel die Beobachtungen in dem untersuchten Temperaturintervalle nicht genauer als die Formel von Sutherland. Aber auch bei der Langevinschen Theorie ist zu bedenken, dass dieselbe in ihrer Anwendung auf die Reibung nur als eine Annäherungstheorie betrachtet werden kann.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines verehrten Lehrers Herrn Professor Dr. M. Reinganum unternommen. Für das lebhafte Interesse, mit dem er die Untersuchung begleitete, danke ich ihm herzlich. Ebenso sage ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Himstedt, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, meinen ehrerbietigen Dank.

# Über Dampfspannungen von binären Gemischen.

Von

**J. J. van Laar.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 10.)

## I. Einleitung.

1. Als ich im Jahre 1904 in einem Vortrag über nichtverdünnte Lösungen[1]) die „Ausschweifungen" der „verdünnten Schule" endgültig charakterisiert zu haben meinte, hatte ich kaum gedacht, in den Jahren 1908 und 1910 noch einmal eine solche Ausschweifung signalisieren zu müssen.

Von Herrn Dolezalek ist nämlich ein Aufsatz erschienen: „Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen"[2]), worin er sich zu zeigen bemüht, dass (bei einem Nichtelektrolyten) der Partialdruck einer gelösten Substanz dem „Molenbruch" $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ dieser Komponente proportional ist (S. 729)! Und dass Abweichungen von diesem „Gesetz" nur dadurch entstehen, dass diese Komponenten sich teilweise chemisch miteinander verbinden (S. 730 ff.)! Wenn die Komponenten keine Verbindung eingehen, so nennt er die betreffenden Systeme „ideale Gemische"!

Das ist also gerade das nämliche, was im Jahre 1904 von Jones und Getman[3]) getan wurde. Nach diesen Autoren würden nämlich sogar die konzentriertesten Lösungen den „Gasgesetzen" noch folgen, und es wurden die starken Abweichungen von diesen Gesetzen der Bildung von Hydraten zugeschrieben. Es wurden gerade so viel Moleküle Hydratwasser angenommen als „erforderlich" sind, um die Abweichungen von den „idealen" Gesetzen zu „erklären"[4])!

Was damals mit Hydraten versucht wurde, wird jetzt mit Ver-

[1]) Als Kapitel I in meinen „Sechs Vorträgen" aufgenommen (Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn, 1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **66**, 257 (1909); **71**, 191 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 385 (1904).

[4]) Sechs Vorträge, S. 7 ff.

bindungen nochmals erprobt: Es sind „gerade so viel“ Moleküle der angenommenen Verbindung in die Komponenten dissociiert, als „erforderlich“ sind, um die Abweichungen von den „idealen“ Gesetzen, jetzt der flüssigen Gemische, zu „erklären“!

Ich will hierauf nicht mehr eingehen; mein Vortrag vom Jahre 1904 wird genügen. Auch ist von Prof. Kremann[1]) schon darauf hingewiesen, dass wiederum eine Auferstehung der „verdünnten Schule“ stattgefunden hat, und Herr Patterson[2]) hat ohnehin einige tatsächliche Grundlagen der Berechnungen von Herrn Dolezalek angefochten.

2. Es mag dieses also genügen. Dennoch sei es mir erlaubt, nochmals einige sehr allgemeine Bemerkungen in bezug auf diesen Gegenstand zu machen.

Wer die Hauptarbeit von van der Waals; „Die Continuität, usw.“ gelesen hat, wird wissen, dass flüssige Gemische nur dann sich als „ideal“ verhalten, wenn die beiden Komponenten sich nicht gegenseitig beeinflussen, d. h. wenn:

$$\frac{a}{b} \text{ oder } \frac{n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} = n_1 \frac{a_1}{b_1} + n_2 \frac{a_2}{b_2}$$

ist. Und dieses wird im allgemeinen natürlich nicht der Fall sein. Nur wenn ($a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ vorausgesetzt) die kritischen Drucke (resp. prop. $\frac{a_1}{b_1^2}$ und $\frac{a_2}{b_2^2}$) der beiden Komponenten gleich sind, wird die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten (beide normal vorausgesetzt) verschwinden[3]).

Und an der nämlichen Stelle hat van der Waals die erste genaue Theorie des Dampfdruckes von binären Gemischen gegeben[4]).

Ich selber habe diesen Gegenstand so oft in verschiedenen Aufsätzen behandelt, dass es kaum nötig sein wird, darauf noch speziell hinzuweisen[5]). Nur dieses. Da:

$$\frac{a}{b} = \frac{n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} =$$

$$= n_1 \frac{a_1}{b_1} + n_2 \frac{a_2}{b_2} - \frac{n_1 n_2}{b} b_1 b_2 \left[ \frac{a_1}{b_1^2} - \frac{2 a_{12}}{b_1 b_2} + \frac{a_2}{b_2^2} \right]$$

[1]) Fortschr. der Chemie, Physik und physik. Chemie, S. 238—239 (Chem. Gleichg. und Reaktionsgeschw.).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 572 (1909).

[3]) Die Continuität II, S. 156.

[4]) Ibid., § 10, S. 146—164.

[5]) U. a. Mathematische Chemie (1901); Sechs Vorträge (1906), passim, besonders VI. Vortrag: Dampfdruckkurven, S. 98—103; Die Schmelz- oder Erstarrungskurven usw. [Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 216 (1908), **64**, 257 (1908), **66**, 197 (1909)].

ist, so wird die Differenz:

$$-\frac{a}{b}+\left[n_1\frac{a_1}{b_1}+n_2\frac{a_2}{b_2}\right],$$

welche die Mischungswärme der beiden Komponenten angibt, durch den Ausdruck ($a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$ vorausgesetzt):

$$W=\frac{n_1 n_2}{b}b_1 b_2\left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}-\frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right]^2=\frac{n_1 n_2}{b}\,\frac{(b_2\sqrt{a_1}-b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1 b_2}$$

dargestellt werden. Hieraus ersieht man sogleich, dass diese Grösse $=0$ wird, wenn $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}=\frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$, oder $\frac{a_1}{b_1^2}=\frac{a_2}{b_2^2}$ ist. Und dass dieselbe bei normalen Komponenten stets positiv sein wird, d. h. dass bei der Mischung Wärme absorbiert wird.

Setzt man nun:

$$\frac{(b_2\sqrt{a_1}-b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3}=\alpha,$$

so wird ($n_1=1-x$ und $n_2=x$):

$$W=\frac{x(1-x)}{\frac{b}{b_1}\cdot\frac{b_2}{b_1}}\alpha,$$

oder da $b=n_1 b_1+n_2 b_2=(1-x)b_1+x b_2=b_1+x(b_2-b_1)$ ist:

$$W=\frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)}\alpha, \tag{1}$$

wenn zur Abkürzung $\frac{b_2-b_1}{b_1}=r$ gesetzt wird, somit $\frac{b_2}{b_1}=1+r$ ist.

Die differentiellen Mischungswärmen $w_1$ und $w_2$ sind alsdann gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} w_1&=\frac{\partial W}{\partial n_1}=W-x\frac{\partial W}{\partial x}=\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}\\ w_2&=\frac{\partial W}{\partial n_2}=W+(1+x)\frac{\partial W}{\partial x}=\frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}\end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

Wenn die beiden Molekularvolumina $b_1$ und $b_2$ zufälligerweise gleich sind, so wird $r=0$, und es vereinfachen sich in diesem Spezialfall die obigen Ausdrücke zu:

$$W=\alpha x(1-x);\quad w_1=\alpha x^2;\quad w_2=\alpha(1-x)^2. \tag{3}$$

Es ist nun diese Grösse $\alpha$, welche eine Rolle spielt in allen Aus-

drücken, welche bei nicht-idealen Gemischen für Dampfdruckkurven, Schmelzkurven, usw. usw. aufgestellt werden können[1]).

Und nun will Dolezalek diese wichtige Grösse $a$ in seiner Theorie eliminieren und die Abweichungen, welche bekanntlich nur durch diese Grösse entstehen, der Bildung von Verbindungen zuschreiben!

3. Auch Herr Story[2]) befindet sich meines Erachtens auf einem Irrwege, da er von der allgemeinen Margulesschen Beziehung:

$$\frac{\partial \log p_1}{\partial \log (1-x)} = \frac{\partial \log p_2}{\partial \log x}$$

ausgeht zur Auffindung der Integralkurven. Dieses ist nun offenbar unmöglich, weil dabei übersehen wird, dass obige Beziehung eine rein **mathematische Identität** ist, welche immer zutreffen wird, wenn es sich um **homogene** Funktionen nullten Grades der Molekülzahlen handelt, und dass Hunderttausende und abermals Hunderttausende von Funktionen dieser Grundeigenschaft der homogenen Funktionen genügen — wenn dieselben nur homogen sind in bezug auf $n_1$ und $n_2$ (und in bezug auf $n_1$, $n_2$, $n_3$, usw. bei ternären, usw. Gemischen).

Und diese Homogenität ist selbstverständlich bei allen Wärmefunktionen erfüllt. Denn wenn man z. B. statt $n_1$ und $n_2$ Moleküle $tn_1$ und $tn_2$ Moleküle nimmt, so ändert sich nur die Gesamtmenge des Gemisches, aber nicht die spezifische Zusammensetzung $x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ und die davon abhängigen Funktionen, wie die molekularen Energien, Entropien, usw.

4. Bevor ich jetzt dazu übergehe die Dampfdruckkurven von binären Gemischen im Lichte der exakten thermodynamischen Theorie zu behandeln, will ich noch folgendes hervorheben, was von vielen Autoren nur zu oft übersehen wird.

a. **Wahrheit und Rechnung.** Rechnung allein gibt noch keine Wahrheit. Mit Rechnen kann man alles beweisen. Man hat nur etwas anzunehmen (wahr oder nicht) — z. B. die teilweise Dissociation der angeblichen Verbindungen des Herrn Dolezalek — und dann nachträglich auszurechnen, wie gross die Dissociation sein muss, damit alles stimmt. Aber hat man damit bewiesen, dass die Annahme richtig ist?

Nur die Theorie gibt Aufschluss. Hat z. B. eine Theorie erwiesen, dass die beiden Komponenten sich beeinflussen, und (siehe § 2)

---

[1]) Sechs Vorträge, passim; die Schmelz- oder Erstarrungskurven I, u. a. S. 227 bis 231; usw.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 129 (1910); auch E. Bove, ebenda **71**, 637.

den Wert des Beeinflussungsfaktors $\alpha$ kennen gelehrt, so hat es Sinn, z. B. aus einigen Gliedern einer Beobachtungsreihe über Dampfspannungen (siehe § 5 ff.) diese Grösse $\alpha$ zu berechnen, und dann weiter zu kontrollieren, ob die andern Dampfspannungen der Theorie genügen. Die Rechnung stützt sich alsdann nicht auf eine nicht nur ganz willkürliche aber offenbar falsche Annahme, sondern auf eine theoretisch begründete Tatsache. Denn die Theorie lehrt, dass die flüssigen Gemische im allgemeinen nicht ideal sind, und dass die Partialdrucke somit im allgemeinen nicht den Konzentrationen $x$ und $1-x$ proportional sein werden. Nimmt man das Gegenteil an, so ist dieses natürlich eine falsche Annahme.

Dass dennoch beide Rechnungen zu scheinbar richtigen Resultaten führen können, kommt selbstverständlich nur daher, dass bei der falschen Theorie der Dissociationsgrad der Verbindung (oder besser, die Dissociationskonstante $K$) ausser $x$ die bestimmende Grösse ist — und bei der richtigen Theorie der Beeinflussungsfaktor $\alpha$. In beiden Fällen gibt es somit ausser $T$, $p_1$ und $p_2$ zur Berechnung von $p$ nur zwei unabhängige Veränderliche. Bei gegebenem $x$ kann man im ersten Fall die Grösse $K$ derart wählen, dass die berechneten Werte von $p$ mit den beobachteten Werten übereinstimmen; im zweiten Fall die Grösse $\alpha$.

Man sieht: die Rechnung allein, ohne Theorie, beweist nichts.

b. **Direkte und indirekte Beziehungen.** Die Beziehungen, welche die reine Thermodynamik liefert, sind sämtlich nur indirekte Beziehungen. D. h. man findet dadurch nur Beziehungen zwischen verschiedenen äussern Grössen, aber nicht zwischen den äussern Grössen und die wirklich bestimmenden innern Grössen (Molekularzustand, Molekulargrösse, Anziehung usw.).

$\alpha$. Die Formel von Clapeyron z. B., nämlich:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V},$$

lehrt uns nichts über die innere Zusammensetzung eines Gemisches. Sie gibt uns nur den Zusammenhang zwischen dem Anwachsen von $p$ und $T$, wenn $Q$, $T$ und $\Delta V$ gegeben sind. Die Formel lehrt uns nichts Neues, höchstens kann dieselbe benutzt werden zur Berechnung von einer der darin vorkommenden Grössen, z. B. von $\Delta V$, wenn die andern Grössen bekannt sind, wodurch man die berechneten Werte von $\Delta V$ mit den direkt beobachteten Werten vergleichen kann.

Solche Formeln sind also mehr als Kontrollbeziehungen anzusehen — weil die Gleichungen der Thermodynamik als vollkommen unanfechtbar gelten.

Daher kann man auch nicht zu einer theoretisch begründeten Dampfdruckformel gelangen durch Integration der Clapeyronschen Beziehung, wenn man dabei für $Q$ (und $\Delta V$) einen nur empirischen Ausdruck annimmt.

$\beta$. Das nämliche gilt natürlich für die Formel für $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$. Man kann durch Integration derselben nur eine empirische Formel für $\log K$ bekommen, wenn man von einer empirischen Formel für $Q$ ausgeht. Nur die direkte Berechnung von $\log K$ durch direkte Berechnung der Energien und Entropien, wie dieses von Gibbs, Planck, van der Waals, Duhem, Ostwald und mir (1878—1892) getan wurde[1]), kann den richtigen Ausdruck liefern.

Dass in einigen Fällen der durch Integration von $\frac{\partial \log K}{\partial T}$ auf einem Umwege[2]) gefundene Ausdruck für $\log K$ mit dem schon längst bekannten Gibbsschen Ausdruck übereinstimmt, kommt daher, dass in diesen Spezialfällen für $Q$ der richtige theoretische Ausdruck eingeführt wird. Aber bei flüssigen Gemischen, wo z. B. der Beeinflussungsfaktor $\alpha$ eine wichtige Rolle spielt, und wo noch andere Grössen in Betracht kommen, kann man in dieser Weise kein richtiges Resultat erwarten. Das sogenannte „dritte“ thermodynamische Hauptgesetz (Wärmetheorem) ist denn auch in den Fällen, wo es zutrifft, schon längst bekannt (Gibbs u. a.), und in allen andern Fällen unrichtig oder nur annähernd richtig.

$\gamma$. Ebenso wenig können die sogenannten Kirchhoffschen Formeln, welche Beziehungen zwischen Dampfdruck und Mischungs- oder Lösungswärme angeben, etwas lehren über den Zusammenhang dieser Grössen mit der innern Konstitution des Gemisches. Der Dampfdruck ist eine Funktion der innern bestimmenden Grössen, die Mischungswärme ebenfalls — und beide werden natürlich voneinander abhängig sein. Diese Abhängigkeit wird durch die Kirchhoffschen Formeln gegeben. Aber von der Art der oben genannten Funktionen lehren uns diese Formeln nichts. Die Grössen, welche bei der innern Konstitution eines Gemisches eine Rolle spielen, z. B. der Beeinflussungsfaktor $\alpha$ und die

---

[1]) Literaturangabe und Kritik findet man in meinem Aufsatz über die Schmelz- oder Erstarrungskurven III [Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 211—218 (1908)].

[2]) Z. B. der Weg, auf welchem die Integrationskonstante bestimmt, und die Unabhängigkeit derselben vom Aggregatzustand bewiesen wird (Nernst), welche letztere Tatsache bei der Gibbsschen Herleitung sich von selbst ergibt; auch die Einführung von Dampfdruckkonstanten bei der Berechnung dieser Integrationskonstanten.

Zusammensetzung $x$, sind eben in den Kirchhoffschen Beziehungen eliminiert!

Das ist denn auch die schwache Seite der theoretischen Betrachtungen der im übrigen sehr wichtigen experimentellen Arbeiten von E. Bose über Gemische von Alkohol und Wasser. Die von ihm benutzten Kirchhoffschen Formeln lehren nichts über die innere molekulare Konstitution der Alkohol-Wassergemische; und nur Betrachtungen, welche sich an der Zustandsgleichung für Gemische und an der Theorie der Dissociation der associierten Wasser- und Alkoholmoleküle anschliessen, können uns darüber Belehrung bringen[1]).

Man lese über diese und ähnliche Gegenstände auch den sehr wichtigen Artikel von van der Waals im „Gedenkbuch" für Prof. Kamerlingh Onnes (1904).

## II. Die Dampfspannungskurven.

**5. Herleitung der allgemeinen Formel.** Wenn $\mu_1$ und $\mu_2$ die molekularen thermodynamischen Potentiale der beiden Komponenten in der flüssigen Phase, und $(\mu_1)_d$ und $(\mu_2)_d$ die nämlichen Grössen in der gasförmigen Phase sind, so hat man bei Gleichgewicht:

$$\mu_1 = (\mu_1)_d; \qquad \mu_2 = (\mu_2)_d.$$

Für die erstere dieser beiden Beziehungen kann auch geschrieben werden:

$$\mu_1' + RT \log (1-x) = (\mu_1')_d + RT \log p_1^{2}), \qquad (\alpha)$$

wo $\mu_1'$ und $(\mu_1')_d$ im allgemeinen Funktionen von $T$, $p$ und $x$ sind. Wenn die Dampfphase als ein ideales Gas betrachtet werden kann, so ist bekanntlich die Grösse $(\mu_1')_d$ keine Funktion von $p$ und $x$ mehr, und hängt dieselbe nur von $T$ ab. Bei der flüssigen Phase wird $\mu_1'$ praktisch von $p$ unabhängig angesehen werden können, und diese Grösse ist also nur von $T$ und (in geringem Masse) auch noch von $x$ abhängig.

Nun folgt aus $(\alpha)$ für $x = 0$:

$$(\mu_1')_0 = (\mu_1')_{d0} + RT \log P_1, \qquad (\beta)$$

wenn $P_1$ der Dampfdruck der reinen ersten Komponente ist. Durch Abziehen von $(\alpha)$ und $(\beta)$ entsteht:

---

[1]) Siehe z. B. meine Abhandlung darüber in den Arch. Teyler, Série II, T. XI, Troisième partie, p. 1—97.

[2]) Das Glied mit $\log p_1$ ist entstanden aus $RT \log p + RT \log (1 - x_d)$, da $p(1 - x_d) = p_1$ gesetzt wird.

$$\frac{\mu_1' - (\mu_1')_0}{RT} + \log(1-x) = \frac{(\mu_1')_d - (\mu_1')_{d0}}{RT} + \log\frac{p_1}{P_1}.$$

Hierin ist nun bei einer idealen Dampfphase $(\mu_1')_d - (\mu_1')_{d0} = 0$, da $(\mu_1')_d$ nur (siehe oben) von der Temperatur abhängig ist. Wir haben also:

$$\left.\begin{aligned} \log p_1 &= \log P_1 + \log(1-x) + \frac{\mu_1' - (\mu_1')_0}{RT} \\ \text{Ebenso:}\quad \log p_2 &= \log P_2 + \log x + \frac{\mu_2' - (\mu_2')_0}{RT} \end{aligned}\right\}. \tag{4}$$

Wir werden jetzt zeigen, dass hieraus — wie wir in § 3 schon hervorgehoben haben — sogleich die Margulessche Beziehung als eine mathematische Identität hervorgeht. Wir haben nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \log p_1}{\partial \log(1-x)} &= 1 + \frac{1-x}{RT}\frac{\partial \mu_1'}{\partial(1-x)} \\ \frac{\partial \log p_2}{\partial \log x} &= 1 + \frac{x}{RT}\frac{\partial \mu_2'}{\partial x} \end{aligned}\right\}. \tag{5}$$

Nun gelten, da $\mu_1'$ und $\mu_2'$ homogene Funktionen nullten Grades der Molekülzahlen $n_1$ und $n_2$ sind, die mathematischen Identitäten:

$$\left.\begin{aligned} n_1\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2} &= 0 \\ n_1\frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2} &= 0 \end{aligned}\right\}. \tag{$\gamma$}$$

Hierin ist $\mu_1' = \frac{\partial \zeta'}{\partial n_1}$ und $\mu_2' = \frac{\partial \zeta'}{\partial n_2}$, wenn $\zeta'$ das totale thermodynamische Potential des Gemisches ist, vermindert mit $n_1 \log\frac{n_1}{\Sigma n_1} + n_2 \log\frac{n_2}{\Sigma n_1}$, da $\zeta = \zeta' + n_1 \log\frac{n_1}{\Sigma n_1} + n_2 \log\frac{n_2}{\Sigma n_1}$. Daher ist nach einer bekannten mathematischen Eigenschaft:

$$\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2} = \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1},$$

und wir können statt ($\gamma$) auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} n_1\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1} &= 0 \\ n_1\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2} + n_2\frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2} &= 0 \end{aligned}\right\}. \tag{$\delta$}$$

Weiter ist allgemein ($f$ ist eine beliebige Funktion von $n_1$ und $n_2$):

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial n_1}\frac{dn_1}{dx} + \frac{\partial f}{\partial n_2}\frac{dn_2}{dx},$$

daher — weil $n_1 = 1 - x$ und $n_2 = x$:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial n_1} + \frac{\partial f}{\partial n_2}. \tag{ε}$$

Aus (∂) geht durch Addition hervor:

$$n_1\left(-\frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1} + \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2}\right) + n_2\left(-\frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1} + \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2}\right) = 0,$$

folglich mit Rücksicht auf (ε):

$$(1-x)\frac{\partial \mu_1'}{\partial x} + x\frac{\partial \mu_2'}{\partial x} = 0. \tag{6}$$

Demzufolge wird also in (5), da $\partial(1-x) = -\partial x$

$$(1-x)\frac{\partial \mu_1'}{\partial (1-x)} = x\frac{\partial \mu_2'}{\partial x}$$

sein, und wir erhalten demnach:

$$\frac{\partial \log p_1}{\partial \log (1-x)} = \frac{\partial \log p_2}{\partial \log x}, \tag{7}$$

die Beziehung von Duhem-Margules, welche somit eine unmittelbare Folge von (5) und von der mathematischen Identität (6) ist.

Dieselbe ist nur gültig, wenn die Dampfphase eine ideale ist. Denn sonst würde analog an (6) gelten:

$$(1-x_d)\frac{\partial (\mu_1')_d}{\partial x_d} + x_d\frac{\partial (\mu_2')_d}{\partial x_d} = 0,$$

aber es braucht nicht notwendig:

$$(1-x)\frac{\partial (\mu_1')_d}{\partial x} + x\frac{\partial (\mu_2')_d}{\partial x} = 0$$

zu sein, wodurch aus der vervollständigten Gleichung (4), nämlich mit dem Gliede $-\frac{(\mu_1')_d - (\mu_1')_{d_0}}{RT}$, wiederum die Beziehung (7) hervorgehen würde. (Auch verlieren in diesem allgemeinen Falle, wo im Dampf das Daltonsche Gesetz nicht mehr gilt, die Partialdrucke $p_1$ und $p_2$ ihre Bedeutung[1]).

Jetzt ersehen wir auch ganz deutlich — was ich ebenfalls in § 3 schon auseinandergesetzt habe, dass durch Integration von (7) niemals die richtige Formel (4) für die Partialdrucke gefunden werden kann, weil die Funktionen $\mu_1' - (\mu_1')_0$ und $\mu_2' - (\mu_2')_0$ eliminiert worden sind.

[1]) Es gelten alsdann für den Totaldruck $p$ andere Beziehungen, welche wir in § 8 herleiten werden.

Greifen wir jetzt auf die Formel (4) zurück. Dieselbe wird — da bekanntlich[1]) (vgl. auch § 2), was die Abhängigkeit von $x$ betrifft, nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung sehr angenähert[2])

$$\mu_1' = C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}; \qquad \mu_2' = C_2 + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} \tag{8}$$

ist, wo $C_1$ und $C_2$ reine Temperaturfunktionen sind (der Druck übt bei flüssigen Phasen praktisch keinen Einfluss aus), und folglich:

$$\mu_1' - (\mu_1')_0 = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}; \quad \mu_2' - (\mu_2')_0 = \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}$$

ist — wenn noch $\frac{\alpha}{RT} = \beta$ gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1(1-x)e^{\frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}} \\ p_2 &= P_2 x\, e^{\frac{\beta(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \end{aligned}\right\}, \tag{9}$$

während $p = p_1 + p_2$ ist[3]). Alles, wenn der Dampf als ideal betrachtet werden kann, d. h. wenn die Temperatur weit genug von der kritischen Temperatur entfernt bleibt. Nach Herrn Dolezalek würde nun einfach:

$$p_1 = P_1(1-x); \qquad p_2 = P_2 x$$

sein, was offenbar nach dem Obigen nur der Fall ist bei idealen Gemischen, wo $\alpha = 0$. Dieser Fall wird nach § 2 nur dann eintreten, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind.

---

[1]) Siehe z. B. meine Sechs Vorträge.

[2]) Wenn die Temperatur nämlich weit genug von der kritischen Temperatur entfernt ist.

[3]) Vgl. auch van der Waals, die Continuität, loc. cit.; und Hondius Boldingh, Habilitationsschrift.

Weiter Kohnstamm, Über Dampfdrucke binärer Gemische, betrachtet im Lichte der Theorie von van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 611 (1901). Hier findet man verschiedene wertvolle Betrachtungen über den möglichen Verlauf der beiden Dampfdruckkurven, doch diese sind sehr allgemein gehalten, und es werden für $\mu_1' - (\mu_1')_0$, $\mu_2' - (\mu_2')_0$ keine speziellen Werte eingeführt, welche durch eine Zustandsgleichung gefunden werden können.

Sodann ein Artikel von Rosanoff und Easly, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 641 (1910): Über den Partialdruck binärer Gemische. In ihren Ausdrücken für $p_1$ und $p_2$ stehen, statt $\frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}$ und $\frac{\beta(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}$, nach dem Vorschlag von Margules [mit Verwechslung von $x$ und $1-x$], bzw. $\frac{1}{2}\alpha_2 x^2 + \frac{1}{3}\alpha_3 x^3 + \frac{1}{4}\alpha_4 x^4 + \ldots$ und $\frac{1}{2}\beta_2(1-x)^2 + \frac{1}{3}\beta_3(1-x)^3 + \frac{1}{4}\beta_4(1-x)^4 + \ldots$ Es versteht sich, dass diese halb theoretischen, halb empirischen Ausdrücke in unsere geschlossenen Werte über-

Im Spezialfall, dass $b_1 = b_2$, also $r = 0$ ist, wird (9) einfacher:

$$p_1 = P_1(1-x)e^{\beta x^2}; \quad p_2 = P_2 x e^{\beta(1-x)^2}. \tag{9a}$$

**6. Diskussion der gefundenen Formel.** Wir können jetzt, wenn die Dampfphase als eine ideale betrachtet werden kann, und somit auch das Daltonsche Gesetz gilt, schreiben:

$$p = P_1(1-x)e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 x e^{\frac{w_2}{RT}}, \tag{10}$$

wo $w_1$ und $w_2$ die differentiellen Mischungswärmen der beiden Komponenten sind, gegeben durch (siehe § 2):

$$w_1 = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}; \quad w_2 = \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}.$$

Wir setzen somit voraus, dass die Temperatur genügend weit von der kritischen Temperatur entfernt sei.

Drei Fälle sind zu unterscheiden.

a. Die Grösse $\alpha$ ist $= 0$, d. h. die Mischungswärme ist $= 0$, und es findet keine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten statt. Wie ich an anderer Stelle[1]) gezeigt habe, findet alsdann auch keine Volumenänderung bei der Mischung statt. Dieser Fall tritt, wie wir oben gesehen haben, ein, wenn (bei normalen Komponenten) die kritischen Drucke die gleichen sind.

Die Gleichung (10) wird jetzt einfach:

$$p = P_1(1-x) + P_2 x, \tag{11}$$

d. h. die Dampfspannungskurve als Funktion von $x$ (die sogenannte Flüssigkeitskurve) ist eine Gerade.

Die sogenannte Dampfkurve findet man aus:

$$\frac{1-x'}{x'} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1(1-x)}{P_2 x} = \frac{P_1}{P_2}\frac{1-x}{x},$$

wenn $x'$ die Zusammensetzung des Dampfes bezeichnet.

Nur wenn $P_1 = P_2$, wird für alle Werte von $x$, $x' = x$ sein — und die

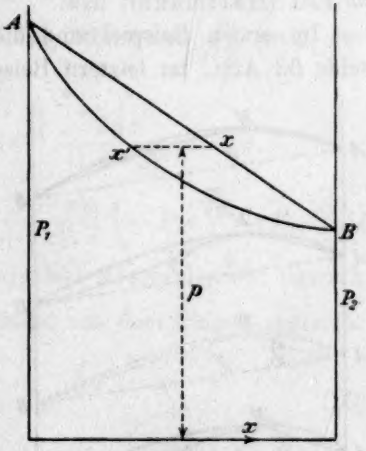



Fig. 1.

gehen, wenn man $\alpha_3$, $\alpha_4$, usw. und auch $\beta_3$, $\beta_4$, usw. passende Werte gibt. Übrigens wird in der genannten Abhandlung nicht auf die verwickelte Frage nach $\frac{d^2p}{dx^2}$ eingegangen (siehe weiter unten § 7 und 8).

[1]) Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, 9. Mai 1906, S. 851.

beiden Kurven fallen alsdann zusammen. Ist $P_1 > P_2$, so ist $x' < x$, d. h. der Dampf wird reicher sein an $A$ (an der flüchtigsten Substanz) als die Flüssigkeit; nur bei $x = 0$ ist auch $x' = 0$, und ebenso ist bei $x = 1$ auch $x' = 1$.

Aus: $$(1-x):x = P_2(1-x'):P_1x'$$

geht hervor:

$$1-x = \frac{P_2(1-x')}{P_1x'+P_2(1-x')}; \qquad x = \frac{P_1x'}{P_1x'+P_2(1-x')},$$

wodurch (11) übergeht in:

$$p = \frac{P_1P_2}{P_1x'+P_2(1-x')}, \tag{12}$$

oder:

$$\frac{1}{p} = \frac{1-x'}{P_1} + \frac{x'}{P_2}, \tag{12a}$$

die Gleichung der Dampfkurve; also eine Hyperbel.

Es gibt verschiedene Beispiele dieses Falles, u. a. $C_6H_6 + C_2H_4Cl_2$ bei 50°, $P_1:P_2 = \frac{268\text{ mm}}{236\text{ mm}} = 1{\cdot}14$ (Zawidzki); $C_2H_4Br_2 + C_3H_6Br_2$ bei 85°, $P_1:P_2 = \frac{173}{127} = 1{\cdot}36$ (Ibid.); $CCl_4 + C_7H_8$ bei 50°, $P_1:P_2 = \frac{310}{93} = 3{\cdot}33$ (Lehfeldt); $CO_2 + CH_3Cl$ bei 9·5°, $P_1:P_2 = \frac{43{\cdot}6\text{ Atm.}}{3{\cdot}6\text{ Atm.}} = 12{\cdot}1$ (Hartmann); usw.

Im ersten Beispiel sind die kritischen Drucke der Komponenten beide 53 Atm., im letztern Beispiel beide 73 Atm.

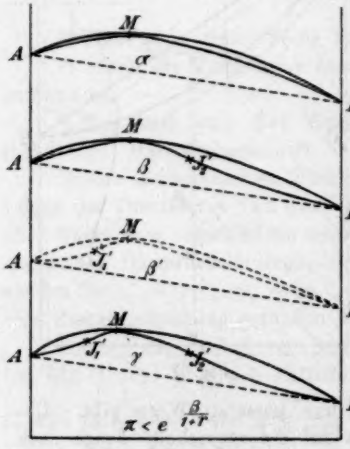


Fig. 2.

Die Gleichheit dieser kritischen Drucke ist das einzige Kriterium für diesen Spezialfall und nicht, wie Herr Dolezalek meint, die Tatsache, dass keine Verbindung gebildet wird.

b. Die Grösse $\alpha$ ist positiv. Das ist der am meisten vorkommende Fall; die Flüssigkeitskurve liegt alsdann in ihrer ganzen Ausdehnung oberhalb der Geraden, welche $A$ und $B$ verbindet. Denn sind $w_1$ und $w_2$ beide positiv (es wird Wärme bei der Mischung absorbiert), so ist in (10) $p$ offenbar grösser als $P_1(1-x) + P_2x$. Man redet in diesem Falle nach Bakhuis Roozeboom von positiven Flüssigkeitskurven.

In den Figg. 2 und 3 sind die verschiedenen möglichen Fälle gezeichnet, welche bei $\alpha$ positiv vorkommen können. Die Fälle von Fig. 2 ($\beta'$), Fig. 3ª ($\beta'$) und Fig. 3ᵇ ($\delta'$) und ($\varepsilon'$) sind sehr selten. Wir werden in den folgenden Paragraphen darauf zurückkommen.

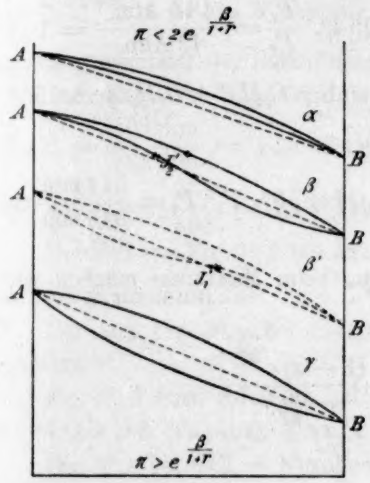



Fig. 3ª.

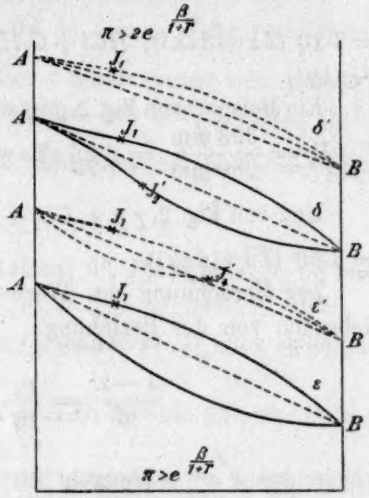



Fig. 3ᵇ.

Die Bedingung für ein Maximum bei $M$ (Fig. 2) kann leicht hergeleitet werden. Man findet nämlich aus (10), wenn $\frac{\alpha}{RT} = \beta$ gesetzt wird:

$$\frac{dp}{dx} = -P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 e^{\frac{w_2}{RT}} + P_1(1-x)e^{\frac{w_1}{RT}} \cdot \frac{2\beta x}{(1+rx)^3} +$$

$$+ P_2 x e^{\frac{w_2}{RT}} \cdot \frac{-2\beta(1-x)}{(1+rx)^3} = \left(1 - \frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right)\left(-P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}\right).$$

Für ein Maximum ist eine Steigung bei $A$ erforderlich; deshalb muss $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{x=0}$ bestimmt werden. Man findet aus dem Obigen sogleich:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_0 = -P_1 + P_2 e^{\frac{\beta}{1+r}}, \tag{13}$$

so dass ein Maximum in den Dampfdruckkurven eintreten wird, wenn

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\beta}{1+r}} \tag{13a}$$

ist. Da das zweite Glied bei geringen Werten von $\beta$ nicht bedeutend grösser als die Einheit ist, so wird ein Maximum nur gefunden werden

bei solchen Gemischen, wo $P_1$ und $P_2$ nicht viel verschieden sind, oder wo der Beeinflussungsfaktor $\beta = \frac{a}{RT}$ einen verhältnismässig grossen Wert hat.

Beispiele von Fig. 2, $\alpha$ sind $CCl_4 + C_2H_5Ac$ bei 50°, $P_1 : P_2 = \frac{306\text{ mm}}{280\text{ mm}} = 1{\cdot}10$ (Zawidzki); $HCl + C_2H_6$ bei 25·4°, $\frac{P_1}{P_2} = \frac{48{\cdot}5\text{ Atm.}}{42\text{ Atm.}} = 1{\cdot}16$ (Quint).

Ein Beispiel von Fig. 2, $\beta$ ist wahrscheinlich $C_2H_5J + C_2H_5Ac$. bei 50°, $P_1 : P_2 = \frac{353\text{ mm}}{280\text{ mm}} = 1{\cdot}26$ (Zawidzki).

Und von Fig. 2, $\gamma$ u. a. $CS_2 + (CH_3)_2O$ bei 50°, $P_1 : P_2 = \frac{514\text{ mm}}{343\text{ mm}} = 1{\cdot}50$ (Zawidzki).

Zur Berechnung des Wertes von $p_m$ beim Maximum machen wir Gebrauch von der Beziehung:

$$\frac{1-x'}{x'} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1(1-x)\,e^{\frac{w_1}{RT}}}{P_2 x\, e^{\frac{w_2}{RT}}},$$

welche bei $x' = x$ übergeht in:

$$P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} = P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}, \tag{14}$$

so dass $p_m = p_1 + p_2 = (1-x)\,P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} + x P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}$ übergeht in:

$$p_m = P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} = P_2 e^{\frac{w_2}{RT}},$$

oder in:

$$p_m = P_1 e^{\frac{\beta x_m^2}{(1+r x_m)^2}}. \tag{15}$$

Hieraus kann man die Grösse $\beta = \frac{a}{RT}$ berechnen, wenn die Werte von $p_m$ und $x_m$ durch Beobachtung gefunden sind, und die Grösse $r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}$ durch Berechnung — z. B. aus dem Verhältnis der sogenannten Molekularvolumina $v_1 : v_2$, welches sehr annähernd $= b_1 : b_2$ ist, oder aus dem Verhältnis $\frac{T_{k_1}}{p_{k_1}} : \frac{T_{k_2}}{p_{k_2}} = \frac{a_1 : b_1}{a_1 : b_1^2} : \frac{a_2 : b_2}{a_2 : b_2^2}$ — bekannt ist. Ist $r$ nicht bekannt, so kann man aus (15) nur $\frac{\beta}{(1+r x_m)^2}$ berechnen. Aber aus $P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} = P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}$ findet man alsdann:

$$e^{\frac{\beta}{(1+rx)^2}\left(\frac{(1-x_m)^2}{1+r} - x_m^2\right)} = \frac{P_1}{P_2},$$

woraus $\frac{(1-x_m)^2}{1+r} - x_m^2$, folglich auch $r$ gefunden werden kann. Und dann ist auch $\beta$ zu berechnen.

Wenn kein Maximum vorhanden ist (Figg. $3^a$ und $3^b$), so ist $\frac{P_1}{P_2} > e^{\frac{\beta}{1+r}}$, d. h. das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ wird in diesem Falle verhältnismässig gross, oder der Beeinflussungsfaktor $\beta$ relativ gering sein müssen.

Der Fall von Fig. $3^a$, $\alpha$ wird gefunden bei $CCl_4 + C_6H_6$; $50^0$, $P_1 : P_2 = \frac{308\,\text{mm}}{268\,\text{mm}} = 1{\cdot}15$ (Zawidzki). Ebenfalls bei $C_2H_5J + CCl_4$; $50^0$, $P_1 : P_2 = \frac{354}{308} = 1{\cdot}15$ (Ibid.).

Der Fall von Fig. $3^a, \beta$ bei Äther + Aceton; $0^0$, $P_1 : P_2 = \frac{183\,\text{mm}}{70\,\text{mm}} =$ $= 2{\cdot}66$ (Cunaeus).

Der von Fig. $3^a, \gamma$ bei $C_6H_5Cl + CCl_4$; $28{\cdot}5^0$, $P_1 : P_2 = 8$ (Kohnstamm).

Fig. $3^b$, $\delta$ wird gefunden bei Aceton + $H_2O$; $25^0$ bis $60^0$, $P_1 : P_2 =$ $= 9{\cdot}7$ bis $5{\cdot}8$ (Taylor).

Fig. $3^b$, $\varepsilon$ bei $CCl_4$ + Nitrobenzol; $P_1 : P_2$ sehr gross [$> 100$] (Linebarger), und bei vielen andern Gemischen, wo das Verhältnis $P_1 : P_2$ einen bedeutenden Wert hat.

c. Die Grösse $\alpha$ ist negativ. Dieser Fall kann nur dann vorkommen, wenn wenigstens eine der beiden Komponenten abnormal ist, wenn die Moleküle z. B. teilweise associiert oder elektrolytisch dissociiert sind[1]). Alsdann wird bei der Mischung Wärme frei werden.

Da in der Formel (10) bei $\alpha$ negativ der Dampfdruck $p$ stets kleiner als $P_1(1-x) + P_2 x$ sein wird, so wird in diesem Falle die ganze Flüssigkeitskurve — und folglich à fortiori auch die Dampfkurve — unterhalb der Geraden $AB$ liegen. Nach Bakhuis Roozeboom redet man jetzt von negativen Flüssigkeitskurven.

Wir haben in Fig. 4 und 5 wiederum die Fälle vereinigt, welche bei negativem $\alpha$ möglich sind.

Die Bedingung für ein Minimum bei $M$ (Fig. 4) wird jetzt gefunden aus dem Umstand, dass dafür eine Steigung (der Kurvenverlauf von $A$ nach $B$ gerechnet) bei $B$ erforderlich ist.

---

[1]) Denn sonst würde nach § 2 die Grösse $\alpha$ stets positiv sein (vorausgesetzt, dass nach D. Berthelot angenommen wird $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$). Was diese Annahme betrifft, so wird dieselbe fast allgemein für wenigstens angenähert richtig gehalten. Auch Kohnstamm spricht sich in der oben zitierten Abhandlung (S. 62) zugunsten derselben aus.

Nun folgt aus dem oben hergeleiteten Ausdruck für $\frac{dp}{dx}$, wenn $x = 1$:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_1 = -P_1 e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} + P_2, \tag{16}$$

so dass ein Minimum eintreten wird, wenn:

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{-\beta}{(1+r)^2}} \tag{16a}$$

ist. Wiederum sollen dafür entweder $P_1$ und $P_2$ nicht sehr verschieden sein, oder es soll die Grösse $-\beta$ verhältnismässig gross sein.

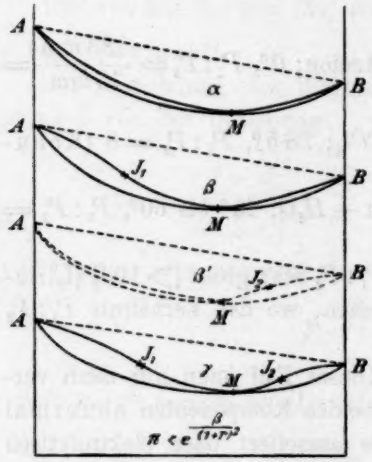



Fig. 4.

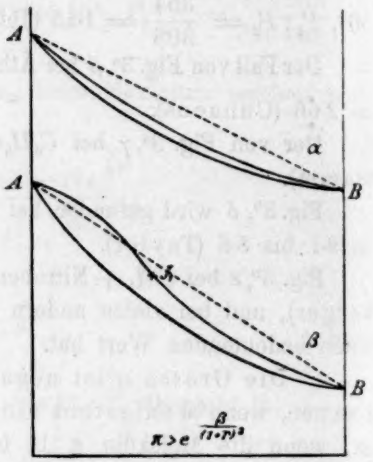



Fig. 5.

Die Ausdrücke (14) und (15) erfahren keinerlei Änderung, so dass man auch jetzt aus der Beobachtung des Minimums die Grössen $r$ und $\beta$ berechnen kann.

Beispiele von Fig. 4, $\alpha$ findet man u. a. bei Wasser + Ameisensäure; 100°, $P_1 : P_2 = \frac{760\text{ mm}}{740\text{ mm}} = 1{\cdot}03$ (Konowalow). Auch bei Aceton + Chloroform; 35°, $P_1 : P_2 = \frac{344}{293} = 1{\cdot}17$ (Zawidzki).

Den Fall von Fig. 4, $\beta$ findet man wahrscheinlich bei Äther + Chloroform bei einer von 33° (siehe weiter unten) verschiedenen Temperatur.

Der von Fig. 4, $\gamma$ bei Pyridin + Essigsäure; 80°, $P_1 : P_2 = \frac{239\text{ mm}}{206\text{ mm}} =$ $= 1{\cdot}16$ (Zawidzki).

Die beiden Fälle von Fig. 5 treten auf, wenn $\frac{P_1}{P_2} > e^{\frac{-\beta}{(1+r)^2}}$ ist, d. h. wenn entweder $\frac{P_1}{P_2}$ verhältnismässig gross, oder $-\beta$ relativ gering ist.

Ein Beispiel von Fig. 5, $\alpha$ ist wahrscheinlich Chloroform + $C_7H_8$ bei 35° (Linebarger).

Und von Fig. 5, $\beta$ u. a. Äther + Chloroform bei 33° (Kohnstamm und Dalfsen). Weiter Aceton + Phenol bei 55° (Schreinemakers).

Da im ersten Beispiel beide Komponenten normal sind, so kann $\alpha$ nicht negativ sein, wenigstens wenn $a_{12}$ nicht zuviel von $\sqrt{a_1 a_2}$ abweicht (siehe die Fussnote auf S. 737). Dass dennoch hier eine negative Flüssigkeitskurve gefunden ist, deutet also darauf hin, dass in diesem Falle vielleicht eine (teilweise dissociierte) Verbindung auftritt. Jedenfalls würde hier die Annahme einer hypothetischen Verbindung durch die Theorie begründet sein. Das nämliche gilt für das genannte Beispiel von Fig. 5, $\alpha$.

Weitere Beispiele von Fig. 5, $\beta$ sind Lösungen von Gasen und von Salzen in Wasser.

**7. Die Inflexionspunkte in der Flüssigkeitskurve.** Dass in der Tat die Figg. 2, 3ª, 3ᵇ, 4 und 5 alle möglichen Fälle angeben, was Konkavität oder Konvexität des Anfangsverlaufes oder des Endverlaufes betrifft, geht hervor aus der Betrachtung der zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2p}{dx^2}$ und $\frac{d^2p}{dx'^2}$. Aus dem allgemeinen Ausdruck für $\frac{dp}{dx}$, nämlich (siehe oben):

$$\frac{dp}{dx} = \left(1 - \frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right)\left(-P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}\right),$$

geht sogleich hervor:

$$\frac{d^2p}{dx^2} = \left(-P_1 e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}\right)\left(-2\beta\frac{1-2(1+r)x+rx^2}{(1+rx)^4}\right) +$$

$$+\left(1-\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right)\left[-P_1 e^{\frac{w_1}{RT}}\cdot\frac{2\beta x}{(1+rx)^3} + P_2 e^{\frac{w_2}{RT}}\frac{-2\beta(1-x)}{(1+rx)^3}\right].$$

Und hieraus findet man:

$$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_0 = -2\beta\left(-P_1 + P_2 e^{\frac{\beta}{1+r}}\right) - 2\beta P_2 e^{\frac{\beta}{1+r}},$$

oder:

$$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_0 = 2\beta\left(P_1 - 2P_2^{\frac{\beta}{1+r}}\right). \qquad (17)$$

Weiter ist bei $x = 1$:

$$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_1 = -2\beta\frac{-(1+r)}{(1+r)^4}\left(-P_1 e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} + P_2\right) - \frac{2\beta}{(1+r)^3}P_1 e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}},$$

oder:

$$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_1 = \frac{2\beta}{(1+r)^3}\left(-2P_1 e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} + P_2\right). \qquad (18)$$

Aus (17) und (18) geht also hervor (für $\frac{P_1}{P_2}$ wird in der Folge $\pi$ geschrieben):

| | | |
|---|---|---|
| Anfang konkav[1]) | $\pi < 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ | $\beta$ positiv. |
| Ende konkav | $\pi > {}^1/_2 e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ | |
| Anfang konkav | $\pi > 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ | $\beta$ negativ. |
| Ende konkav | $\pi < {}^1/_2 e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ | |

Hieraus ergibt sich, dass bei $\beta$ positiv ein konvexes Ende ausgeschlossen ist. Denn alsdann würde $\pi < {}^1/_2 e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ sein müssen, wo das zweite Glied immer $< 1$ ist, während $\pi$ stets $> 1$ ist ($P_1 > P_2$). Und das ist unmöglich. Die Flüssigkeitskurve besitzt somit immer ein konkaves Ende, wenn $\beta$ positiv. (Vgl. die Fig. 2, $3^a$ und $3^b$.)

Wenn ein Maximum vorhanden ist, so wird $\pi < e^{\frac{\beta}{1+r}}$ sein, und es kann in diesem Falle unmöglich $\pi > 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ sein; d. h. ein konvexer Anfang ist alsdann ebenfalls ausgeschlossen. Bei einem Maximum verläuft also die ganze Flüssigkeitskurve konkav, wenn $\beta$ positiv. (Vgl. Fig. 2.)

Ist kein Maximum vorhanden, so dass $\pi > e^{\frac{\beta}{1+r}}$, so kann entweder $\pi < 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ sein (konkaver Anfang, wie in Fig. $3^a$), oder $\pi > 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ (konvexer Anfang, wie in Fig. $3^b$). Im letztern Fall wird ein Inflexionspunkt $J_1$ in der Flüssigkeitskurve auftreten.

Wenn die Grösse $\beta$ negativ ist, so ist im Falle eines Minimums alles möglich (Fig. 4). Ist jedoch kein Minimum vorhanden, so ist ein konkaver Endverlauf unmöglich, da alsdann $\pi > e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ und zugleich $< {}^1/_2 e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ sein müsste, was unmöglich ist. Wir werden in diesem Falle somit immer einem konvexen Ende begegnen (Fig. 5). Wenn dann weiter $\pi < 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$ ist, so wird man einen konvexen Anfang haben

[1]) d. h. nach der $x$-Achse.

(Fig. 5, $\alpha$); dagegen einen konkaven Anfang mit einem Inflexionspunkt $J_1$, wenn $\pi > 2e^{\frac{\beta}{1+r}}$.

**8. Die Inflexionspunkte in der Dampfkurve.** Zur Berechnung von $\frac{dp}{dx'}$ und $\frac{d^2p}{dx'^2}$ müssen wir von einer ganz andern Formel ausgehen, da die Formel (10), in Verbindung mit $\frac{1-x'}{x'} = \frac{P_1(1-x)e^{\frac{\omega_1}{RT}}}{P_2 x e^{\frac{\omega_2}{RT}}}$, zu viel zu weitläufigen Berechnungen Veranlassung geben würde. Wir wollen darum einige ganz allgemeine Beziehungen herleiten, welche auch gültig sind, wenn die Dampfphase nicht mehr als eine ideale betrachtet werden kann. Kehren wir dafür zurück zu den ursprünglichen Gleichgewichtsbedingungen (siehe § 5):

$$-\mu_1 + (\mu_1)_d = 0; \quad -\mu_2 + (\mu_2)_d = 0.$$

Werden diese total nach $x$ differenziert, so wird:

$$\frac{\partial(-\mu_1 + (\mu_1)_d)}{\partial p}\frac{dp}{dx} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + \frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'}\frac{dx'}{dx} = 0, \qquad (\alpha)$$

da sowohl $p$ wie $x'$ von $x$ abhängig sind. Ebenso:

$$\frac{\partial(-\mu_2 + (\mu_2)_d)}{\partial p}\frac{dp}{dx} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x} + \frac{\partial (\mu_2)_d}{\partial x'}\frac{dx'}{dx} = 0. \qquad (\beta)$$

Nun ist:

$$\frac{\partial(-\mu_1 + (\mu_1)_d)}{\partial p} = \Delta V_1; \quad \frac{\partial(-\mu_2 + (\mu_2)_d)}{\partial p} = \Delta V_2,$$

wenn $\Delta V_1$ und $\Delta V_2$ die totalen Volumänderungen sind pro g-Mol. bei der Verdampfung einer unendlich geringen Menge der resp. Komponenten. Wir haben also:

$$\left.\begin{aligned} \Delta V_1 \frac{dp}{dx} + \frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'}\frac{dx'}{dx} &= \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \\ \Delta V_2 \frac{dp}{dx} + \frac{\partial (\mu_2)_d}{\partial x'}\frac{dx'}{dx} &= \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \end{aligned}\right\}.$$

Nach Formel (6) von § 5 ist nun weiter:

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = -\frac{1-x}{x}\frac{\partial \mu_1}{\partial x}; \quad \frac{\partial (\mu_2)_d}{\partial x'} = -\frac{1-x'}{x'}\frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'},$$

da die genannte mathematische Beziehung sowohl für die ganzen molekularen Potentiale $\mu_1$ und $\mu_2$, wie für die Grössen $\mu_1' = \mu_1 - RT \log c_1$ und $\mu_2' = \mu_2 - RT \log c_2$ gilt. Wir bekommen demnach:

$$\left.\begin{aligned} \Delta V_1 \frac{dp}{dx} + \frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'} \frac{dx'}{dx} &= \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \\ \Delta V_2 \frac{dp}{dx} - \frac{1-x'}{x'} \frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'} \frac{dx'}{dx} &= -\frac{1-x}{x} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \end{aligned}\right\},$$

und hieraus:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= \frac{x-x'}{x} \frac{\dfrac{\partial \mu_1}{\partial x}}{(1-x')\Delta V_1 + x' \Delta V_2} \\ \frac{dx'}{dx} &= \frac{x'}{x} \frac{(1-x)\Delta V_1 + x \Delta V_2}{(1-x')\Delta V_1 + x' \Delta V_2} \frac{\dfrac{\partial \mu_1}{\partial x}}{\dfrac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'}} \\ \text{also auch } \frac{dp}{dx'} &= \frac{x-x'}{x'} \frac{\dfrac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'}}{(1-x)\Delta V_1 + x \Delta V_2} \end{aligned}\right\}. \tag{19}$$

Das sind die allgemeinsten Formeln für die Beziehung zwischen Dampfdruck und Zusammensetzung.

Dieselben vereinfachen sich bedeutend, wenn die Dampfphase eine ideale ist. Es ist dann nämlich, da alsdann in $\Delta V_1$ und $\Delta V_2$ das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Dampfvolumen vernachlässigt werden kann:

$$\Delta V_1 = \frac{RT}{p}; \quad \Delta V_2 = \frac{RT}{p}.$$

Weiter ist:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = \frac{\partial (\mu_1' + RT \log (1-x))}{\partial x} = \frac{\partial \mu_1'}{\partial x} - \frac{RT}{1-x}; \quad \frac{\partial (\mu_1)_d}{\partial x'} = -\frac{RT}{1-x'},$$

weil $\frac{\partial (\mu_1')_d}{\partial x'} = 0$, da bei einer idealen Dampfphase $\mu_1'$ nicht mehr von $x'$ abhängig ist.

Die Formeln (19) gehen demnach über in:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \log p}{dx} &= \frac{x-x'}{x} \left[\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_1'}{\partial x} - \frac{1}{1-x}\right] \\ \frac{d \log p}{dx'} &= -\frac{x-x'}{x'(1-x')} \\ \frac{dx'}{dx} &= -\frac{x'(1-x')}{x} \left[\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_1'}{\partial x} - \frac{1}{1-x}\right] \end{aligned}\right\}. \tag{20}$$

Hierin wird $\frac{\partial \mu_1'}{\partial x}$ nur dann verschwinden, wenn in der flüssigen Phase, ebenso wie in der gasförmigen Phase, keine Beeinflussung

der beiden Komponenten besteht, d. h. wenn die Grösse $\alpha = 0$ ist. Sonst wird [siehe Formel (8)]

$$\mu_1' = C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$$

sein, folglich: $$\frac{\partial \mu_1'}{\partial x} = \frac{2\alpha x}{(1+rx)^3},$$

so dass wir auch schreiben können: $\left(\frac{\alpha}{RT} = \beta\right)$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\log p}{dx} &= -\frac{x-x'}{x(1-x)}\left[1-\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right] \\ \frac{d\log p}{dx'} &= -\frac{x-x'}{x'(1-x')} \\ \frac{dx'}{dx} &= \frac{x'(1-x')}{x(1-x)}\left[1-\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right] \end{aligned}\right\}. \qquad (20^a)$$

Die in § 5 hergeleitete Beziehung, wo $p$ explizite in $x$ ausgedrückt ist, muss als Integral dieser Gleichungen (20ª) aufgefasst werden. Nur im Falle, dass die Dampfphase eine ideale ist, besteht die Möglichkeit einer solchen expliziten Ausdrucksweise; sonst müssen wir uns mit den allgemeinen Differentialbeziehungen (20) begnügen.

Jetzt können wir weitergehen und aus dem gefundenen Ausdruck für $\frac{dp}{dx'}$ den verlangten Ausdruck für $\frac{d^2p}{dx'^2}$ herleiten. Aus:

$$\frac{dp}{dx'} = p\,\frac{x'-x}{x'(1-x')}$$

geht nämlich hervor:

$$\frac{d^2p}{dx'^2} = p\,\frac{x'(1-x')\left(1-\frac{dx}{dx'}\right)-(x'-x)(1-2x')}{x'^2(1-x')^2} + \frac{x'-x}{x'(1-x')}\,\frac{dp}{dx'},$$

oder:

$$\frac{d^2p}{dx'^2} = \frac{p}{x'^2(1-x')^2}\Bigg[$$

$$\left[x'(1-x')\left\{1-\frac{x(1-x)}{x'(1-x')}\left(1+\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right)\right\}-(x'-x)(1-2x')+(x'-x)^2\right],$$

wenn für $\frac{dp}{dx'}$ und $\frac{dx}{dx'}$ ihre Werte eingesetzt werden, wobei $1+\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}$ geschrieben ist für $1:\left(1-\frac{2\beta x(1-x)}{(1+rx)^3}\right)$. An den Rändern ($x = 0$ und $x = 1$) ist nämlich $2\beta x(1-x)$ eine der Null sich nähernde Grösse. Der gefundene Ausdruck wird nach einiger Reduktion:

$$\frac{d^2p}{dx'^2} = \frac{p}{x'^2(1-x')^2}\Big[$$

$$\Big[x'(1-x') - x(1-x) - \frac{2\beta x^2(1-x)^2}{(1+rx)^3} - (x'-x)(1-2x') + (x'-x)^2\Big],$$

oder da $x'(1-x') - x(1-x) - (x'-x)(1-2x') = (x'-x)^2$ ist:

$$\frac{d^2p}{dx'^2} = \frac{p}{x'^2(1-x')^2}\Big[2(x'-x)^2 - \frac{2\beta x^2(1-x)^2}{(1+rx)^3}\Big],$$

d. h.:

$$\frac{d^2p}{dx'^2} = \frac{2p(x'-x)^2}{x'^2(1-x')^2}\Big[1 - \beta\frac{x^2(1-x)^2}{(x'-x)^2}\frac{1}{(1+rx)^3}\Big].$$

Hieraus ersieht man schon, dass bei $\beta$ negativ die Grösse $\frac{d^2p}{dx'^2}$ stets positiv sein wird, so dass die Dampfkurve in diesem Falle immer konvex gegen die $x$-Achse verläuft (siehe Fig. 4 und 5).

Ist $\beta$ jedoch positiv, so wird es von $\beta$ und von dem Grenzwert von $\frac{x(1-x)}{x'-x}$ abhängen, ob $\frac{d^2p}{dx'^2}$ an den Rändern positiv oder negativ ausfällt.

Berechnen wir dafür die Werte von $\frac{d^2p}{dx'^2}$ bei $x=0$ und $x=1$. Bei $x = 0$ finden wir, wenn der stets positive Vorfaktor $\frac{2p(x'-x)^2}{x'^2(1-x')^2}$ durch $A$ bezeichnet wird:

$$\Big(\frac{d^2p}{dx'^2}\Big)_0 = A_0\Big[1 - \beta\Big(\frac{x}{x'-x}\Big)_0^2\Big], \tag{21}$$

während bei $x = 1$ gefunden wird, da $x' - x$ auch $= (1-x) - (1-x')$ ist:

$$\Big(\frac{d^2p}{dx'^2}\Big)_1 = A_1\Big[1 - \beta\Big(\frac{1-x}{(1-x)-(1-x')}\Big)_1^2\frac{1}{(1+r)^3}\Big]. \tag{22}$$

Wir müssen also die Limitwerte $\Big(\frac{x'}{x}\Big)_0$ und $\Big(\frac{1-x'}{1-x}\Big)_1$ bestimmen. Aus der bekannten Beziehung:

$$\frac{1-x'}{x'} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1(1-x)e^{\frac{w_1}{RT}}}{P_2 x e^{\frac{w_2}{RT}}}$$

geht hervor:

$$\Big(\frac{x'}{x}\Big)_0 = \frac{P_2}{P_1}e^{\frac{\beta}{1+r}}; \quad \Big(\frac{1-x'}{1-x}\Big)_1 = \frac{P_1}{P_2}e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}}, \tag{23}$$

da im ersten Falle ($x = 0$) $\frac{w_1}{RT} = \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}$ den Wert 0 bekommt,

und $\frac{w_2}{RT} = \frac{\beta(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}$ den Wert $\frac{\beta}{1+r}$; während im zweiten Falle ($x = 1$) diese Werte resp. $\frac{\beta}{(1+r)^2}$ und 0 sind. Nun folgt aus (21):

$\left(\frac{d^2p}{dx'^2}\right)_0$ negativ (Anfang konkav), wenn $\beta\left(\frac{x}{x'-x}\right)_0^2 > 1$,

oder:

$$\beta > \left(\frac{x'}{x} - 1\right)_0^2.$$

Dieses wird in Verbindung mit (23):

$$\beta > \left(\frac{P_2}{P_1} e^{\frac{\beta}{1+r}} - 1\right)^2.$$

Wir fanden jedoch in § 6b, dass bei einem Maximum $\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\beta}{1+r}}$ ist, folglich $\frac{P_2}{P_1} e^{\frac{\beta}{1+r}} > 1$. Und dieses wird $< 1$ sein, wenn kein Maximum vorhanden ist. Das gibt also (für $\frac{P_1}{P_2}$ wird wiederum $\pi$ geschrieben):

Anfang konkav.

| Maximum. | Kein Maximum. |
|---|---|
| $\sqrt{\beta} > \frac{P_2}{P_1} e^{\frac{\beta}{1+r}} - 1$, | $\sqrt{\beta} > 1 - \frac{P_2}{P_1} e^{\frac{\beta}{1+r}}$ |
| d. h.: $\pi > \frac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1+\sqrt{\beta}}$. | $\pi < \frac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1-\sqrt{\beta}}$ |

Ein konkaves Ende wird bestimmt durch $\left(\frac{d^2p}{dx'^2}\right)_1$ negativ, d. h. nach (22) durch:

$$\frac{\beta}{(1+r)^3}\left(\frac{1-x}{(1-x)-(1-x')}\right)_1^2 > 0,$$

oder:

$$\frac{\beta}{(1+r)^3} > \left(1 - \frac{1-x'}{1-x}\right)_1^2.$$

Nun ist das Ende (dort, wo der niedrigste Dampfdruck) stets absteigend, daher $1-x' > 1-x$. Wir bekommen demnach, in Verbindung mit (23):

$$\frac{\sqrt{\beta}}{(1+r)^{3/2}} > \frac{P_1}{P_2} e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} - 1,$$

so dass wir schliesslich bekommen:

Ende konkav.

$$\pi < \left(1 + \frac{\sqrt{\beta}}{(1+r)^{3/2}}\right) e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}.$$

**9. Diskussion der Figg. 2, 3ª, 3ᵇ, 4 und 5.** Mit Berücksichtigung der vorhergehenden Resultate über einen konkaven oder konvexen Anfang, resp. Ende der Flüssigkeitskurve (§ 7) und der Dampfkurve (§ 8) können wir jetzt die nachfolgenden Existenzbedingungen aufschreiben der verschiedenen möglichen Gestalten der Dampfdruckkurven.

a) $\beta$ positiv. Maximum. (Fig. 2).

Fig. $2^{\alpha}$.

$$\pi < e^{\frac{\beta}{1+r}}; \quad \pi > \frac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1+\sqrt{\beta}}; \quad \pi < \left(1 + \frac{\sqrt{\beta}}{(1+r)^{3/2}}\right) e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}.$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}} = \Theta; \quad \frac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1+\sqrt{\beta}} = \varphi; \quad \left(1 + \frac{\sqrt{\beta}}{(1+r)^{3/2}}\right) e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}} = \psi,$$

so hat man also:

$$\pi < \Theta; \quad \pi > \varphi; \quad \pi < \psi, \tag{$2^{\alpha}$}$$

wo $\Theta$ stets $> 1$ ist, und $\varphi < \Theta$. Diese Ungleichheiten sind nur dann nebeneinander möglich, wenn

$$\psi > \varphi; \quad \psi > 1,$$

das letztere, nämlich $\psi > 1$, weil $\pi = \frac{P_1}{P_2}$ stets $> 1$ ist. ($P_1$ ist der höchste Dampfdruck). Das gibt:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < (1+\sqrt{\beta})\left(1 + \frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right); \quad e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} < 1 + \frac{\sqrt{\beta}}{\varrho},$$

wo $\varrho = (1+r)^{3/2}$. Für $\underline{r = 0}$ $(b_2 = b_1)$ gehen diese letzteren Bedingungen über in die einzige $e^{\beta} < 1 + \sqrt{\beta}$, d. h. $\underline{\beta < 0{\cdot}56}$.

Fig. $2^{\beta}$.

Hier ist: $\pi < \Theta; \quad \pi > \varphi; \quad \pi > \psi,$ $\tag{$2^{\beta}$}$

was möglich ist, wenn $\psi < \Theta$,

d. h.:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > 1 + \frac{\sqrt{\beta}}{\varrho},$$

was für $\underline{r = 0}$ übergeht in $e^{2\beta} > 1 + \sqrt{\beta}$, oder $\underline{\beta > 0{\cdot}17}$.

Fig. $2^{\beta'}$.

In diesem Falle sollte $\pi < \varphi$; $\pi < \psi$ $(2^{\beta'})$

sein; $\pi < \Theta$ ist dann von selbst erfüllt. Weiter soll man haben:

$$\varphi > 1; \quad \psi > 1,$$

d. h.:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}} > 1+\sqrt{\beta}; \quad e^{\frac{\beta}{(1+r)^2}} < 1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}.$$

Das ist jedoch nur möglich, wenn $1+r<1$, d. h. $b_2 < b_1$. Ist $r = 0$, so wird $e^{\beta} > 1+\sqrt{\beta}$; $e^{\beta} < 1+\sqrt{\beta}$: eine Unmöglichkeit, und es kann in diesem Falle der Verlauf von Fig $2^{\beta'}$ niemals vorkommen. Jedenfalls wird Fig. $2^{\beta'}$ äusserst selten sein.

Fig. $2^{\gamma}$.

Hier ist: $\pi < \varphi$; $\pi > \psi$, $(2^{\gamma})$

während $\pi < \Theta$ dann wiederum von selbst erfüllt ist. Die Möglichkeitsbedingungen für $(2^{\gamma})$ sind weiter:

$$\psi < \varphi; \quad \varphi > 1,$$

oder:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\,\frac{2+r}{1+r}} > (1+\sqrt{\beta})\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right); \quad e^{\frac{\beta}{1+r}} > 1+\sqrt{\beta},$$

was für $r = 0$ übergeht in $e^{\beta} > 1+\sqrt{\beta}$, d. h. $\beta > 0{\cdot}56$. Eine derartige starke Beeinflussung wird ebenfalls nur selten vorkommen.

b. $\beta$ positiv. Kein Maximum (Fig. $3^a$ und $3^b$).

Fig. $3^a$ (Flüssigkeitskurve ohne Inflexionspunkt).

Fig. $3^a$, $\alpha$.

Die Bedingungen für $\pi$ sind jetzt:

$$\pi > e^{\frac{\beta}{1+r}} < 2e^{\frac{\beta}{1+r}}; \; \pi < \frac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1-\sqrt{\beta}}; \; \pi < \left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right)e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}},$$

oder:

$$\pi > \Theta < 2\Theta; \quad \pi < \varphi'; \quad \pi < \psi, \qquad (3^a, \alpha)$$

wenn zur Abkürzung $\dfrac{e^{\frac{\beta}{1+r}}}{1-\sqrt{\beta}} = \varphi'$ gesetzt wird. Hier sind $\Theta$, $2\Theta$ und $\varphi'$ sämtlich $> 1$, und $\varphi' > \Theta$. Damit die obigen vier Ungleichheiten simultan erfüllt seien, soll:

$$\psi > \Theta$$

sein, woraus sich ergibt:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < 1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho},$$

was für $r = 0$ übergeht in $e^{2\beta} < 1+\sqrt{\beta}$, oder $\beta < 0{\cdot}17$.

Fig. $3^a$, $\beta$.

Hier ist: $\pi > \Theta < 2\Theta$; $\pi < \varphi'$; $\pi > \psi$, $(3^a, \beta)$

also muss: $\psi < 2\Theta$; $\psi < \varphi'$

sein, oder:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > {}^1/_2\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right); \; e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > (1-\sqrt{\beta})\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right),$$

welche Ungleichheiten für $r = 0$ übergehen in $e^{2\beta} > {}^1/_2(1+\sqrt{\beta})$ und $e^{2\beta} > 1-\beta$, die alsdann stets erfüllt sind. Die Bedingungen $(3^a, \beta)$ können somit bei $r = 0$ immer erfüllt werden, ohne dass dafür der Beeinflussungsfaktor $\beta$ an gewissen Grenzen gebunden zu sein braucht.

Fig. $3^a$, $\beta'$.

Die Bedingungen für $\pi$ sind:

$$\pi > \Theta < 2\Theta; \quad \pi > \varphi'; \quad \pi < \psi, \qquad (3^a, \beta')$$

was nur möglich ist, wenn:

$$\varphi' < 2\Theta; \quad \psi > \varphi',$$

d. h. wenn:

$$\beta < {}^1/_4; \quad e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < (1-\sqrt{\beta})\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right)$$

ist. Für $r = 0$ wird das letztere $e^{2\beta} < 1-\beta$, was unmöglich ist. Dieser Fall wird also wiederum, ebenso wie der von Fig. $2^{\beta'}$, äusserst selten vorkommen.

Fig. $3^a$, $\gamma$.

Für $\pi$ haben wir die Bedingungen:

$$\pi > \Theta < 2\Theta; \quad \pi > \varphi'; \quad \pi > \psi, \qquad (3^a, \gamma)$$

wofür erforderlich ist, dass:

$$\varphi' < 2\Theta; \quad \psi < 2\Theta,$$

oder:

$$\beta < {}^1/_4; \quad e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > {}^1/_2\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right).$$

Für $r = 0$ wird die letztere Ungleichheit $e^{2\beta} > {}^1/_2(1+\sqrt{\beta})$, welche alsdann stets erfüllt ist, und es bleibt nur die erstere, nämlich $\beta < 0{\cdot}25$.

Fig. $3^b$ (Flüssigkeitskurve mit Inflexionspunkt).

Fig. $3^b$, $\delta'$.

Man hat jetzt:

$$\pi > 2\Theta; \quad \pi < \varphi'; \quad \pi < \psi, \qquad (3^b, \delta')$$

wo die Ungleichheit $\pi > \Theta$ (kein Maximum) in $\pi > 2\Theta$ eingeschlossen ist. Es muss nun:

$$\varphi' > 2\Theta; \quad \psi > 2\Theta$$

sein, d. h.:

$$\beta > 1/4; \quad e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < 1/2\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right).$$

Für $r = 0$ wird die letztere Ungleichheit $e^{2\beta} < 1/2(1+\sqrt{\beta})$, welche alsdann für jeden Wert von $\beta$ unmöglich ist. Auch dieser Fall wird somit äusserst selten vorkommen.

Fig. $3^b$, $\delta$.

Hier ist: $\pi > 2\Theta; \quad \pi < \varphi'; \quad \pi > \psi, \qquad (3^b, \delta)$

also muss: $\varphi' > 2\Theta; \quad \psi < \varphi',$

d. h.: $$\beta > 1/4; \quad e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > (1-\sqrt{\beta})\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right),$$

welche letztere Ungleichheit für $r = 0$ übergeht in $e^{2\beta} > 1-\beta$, welche alsdann stets erfüllt ist, während nur die erstere, nämlich $\beta > 0{\cdot}25$, übrig bleibt.

Fig $3^b$, $\varepsilon'$.

In diesem Falle ist:

$$\pi > 2\Theta; \quad \pi > \varphi'; \quad \pi < \psi, \qquad (3^b, \varepsilon')$$

und es soll dafür:

$$\psi > 2\Theta, \quad \psi > \varphi'$$

sein, oder:

$$e^{\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < 1/2\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right) \text{ und } < (1-\sqrt{\beta})\left(1+\frac{\sqrt{\beta}}{\varrho}\right).$$

Das wird für $r = 0$, $e^{2\beta} < 1/2(1+\sqrt{\beta})$ und $< 1-\beta$, welche Ungleichheiten alsdann niemals erfüllt sein können. Also wiederum ein höchst seltener Fall.

Fig. $3^b$, $\varepsilon$.

Die Bedingungen für $\pi$ sind:

$$\pi > 2\Theta; \quad \pi > \varphi'; \quad \pi > \psi, \qquad (3^b, \varepsilon)$$

was selbstverständlich stets erfüllbar ist, ohne weitere Nebenbedingung.

c. $\beta$ negativ. Minimum (Fig. 4).

Fig. $4^{\alpha}$.

Für $\pi$ haben wir die nachfolgenden Ungleichheiten:

$$\pi < e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}; \quad \pi < 2e^{\frac{\beta}{1+r}}; \quad \pi > {}^1/_2 e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}},$$

oder mit $e^{\frac{\beta}{1+r}} = \Theta$, $e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}} = \Theta'$:

$$\pi < \Theta'; \quad \pi < 2\Theta; \quad \pi > {}^1/_2\Theta', \tag{$4^{\alpha}$}$$

wo $\Theta'$, wegen des negativen Wertes von $\beta$, stets $> 1$ ist. Es muss also:

$${}^1/_2\Theta' < 2\Theta; \quad 2\Theta > 1$$

sein, oder:

$$e^{-\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < 4; \quad e^{-\frac{\beta}{1+r}} < 2.$$

Für $r = 0$ gehen beide Bedingungen über in $e^{-\beta} < 2$, oder $-\beta < 0{\cdot}69$.

Fig. $4^{\beta}$.

Hier ist: $$\pi < \Theta'; \quad \pi > 2\Theta; \quad \pi > {}^1/_2\Theta', \tag{$4^{\beta}$}$$

was nur möglich ist, wenn:

$$\Theta' > 2\Theta,$$

oder:

$$e^{-\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > 2.$$

Dieses wird bei $r = 0$ einfach $e^{-\beta} > \sqrt{2}$, d. h. $-\beta > 0{\cdot}35$.

Fig. $4^{\beta}$.

Jetzt genügen die Bedingungen:

$$\pi < 2\Theta; \quad \pi < {}^1/_2\Theta', \tag{$4^{\beta'}$}$$

da alsdann $\pi < \Theta'$ von selbst erfüllt ist. Es soll demnach:

$$2\Theta > 1; \quad {}^1/_2\Theta' > 1$$

sein, oder:

$$e^{-\frac{\beta}{1+r}} < 2; \quad e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}} > 2,$$

was nur möglich ist, wenn $1 + r < 1$, d. h. $b_2 < b_1$. Ist $r = 0$, so bekommt man $e^{-\beta} < 2$ und $> 2$, was unmöglich ist. Auch dieser Fall kommt somit nur sehr selten vor.

Fig. $4^{\gamma}$.

Wiederum ist die Bedingung $\pi < \Theta'$ überflüssig, und man hat nur:

$$\pi > 2\Theta; \quad \pi < {}^1/_2\Theta', \tag{$4^{\gamma}$}$$

was die Nebenbedingungen:

$${}^1/_2\Theta' > 2\Theta; \quad {}^1/_2\Theta' > 1$$

erfordert, d. h.:

$$e^{-\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} > 4; \quad e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}} > 2,$$

was bei $r = 0$ übergeht in $e^{-\beta} > 2$, oder $-\beta > 0{\cdot}69$, was freilich wohl selten vorkommen wird.

d. $\beta$ negativ. Kein Minimum (Fig. 5).

Fig. $5^{\alpha}$.

Das Ende der Flüssigkeitskurven ist stets konvex (siehe § 7), und wir haben also nur:

$$\pi > \theta'; \qquad \pi < 2\theta, \tag{$5^{\alpha}$}$$

was die Bedingung:

$$\theta' < 2\theta$$

erforderlich macht, oder:

$$e^{-\frac{\beta}{1+r}\frac{2+r}{1+r}} < 2.$$

Für $r = 0$ wird dieses $e^{-\beta} < \sqrt{2}$, d. h. $-\beta < 0{\cdot}35$.

Fig. $5^{\beta}$.

Hier hat man schliesslich:

$$\pi > \theta'; \qquad \pi > 2\theta, \tag{$5^{\beta}$}$$

was immer ohne weitere Nebenbedingung erfüllbar ist.

Und hiermit sind alle möglichen Fälle erschöpft, und kann man sich an der Hand von obenstehenden Auseinandersetzungen ein klares Bild machen von den verschiedenen Verhältnissen bei Dampfdruckkurven von binären Gemischen.

Wir machen schliesslich noch darauf aufmerksam, dass die Grösse $\beta$ gleich $\frac{\alpha}{RT}$ ist, und dass $\beta$ folglich bei Temperaturerniedrigung einen grössern Wert bekommt. Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten wird also bei niedrigen Temperaturen stärker sein, als bei höhern Temperaturen. Dadurch wird auch der Typus der Dampfdruckkurven nach § 9 sich fortwährend ändern können, wenn die Temperatur steigt oder abnimmt.

Die betrachteten Typen gelten selbstverständlich nur für den Fall, dass der Dampf als ein ideales Gas betrachtet werden kann, d. h. wenn die Temperatur weit genug von der kritischen Temperatur entfernt bleibt (vgl. auch § 5).

Hilversum und Baarn, 1907 und 1910.

**Berichtigung.**

In den Figuren 4 und 5 soll gelesen werden bzw. $\pi < e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$ und $\pi > e^{-\frac{\beta}{(1+r)^2}}$, während in Fig. 5 die Kurve $AJ_1B$ vollständig unterhalb der Geraden $AB$ liegen soll.

# Der Zustand erstarrter Schwefelschmelzen.

Von

**Albert Wigand.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 10.)

Für die Erkenntnis der Vorgänge im flüssigen Schwefel ist es von Bedeutung, zu wissen, welchen Zustand die Schmelze beim Erstarren annimmt. Die beiden Modifikationen $S_\lambda$ (die kristallisierbare und in Schwefelkohlenstoff lösliche) und $S_\mu$ (die amorphe und in Schwefelkohlenstoff unlösliche) sind als Flüssigkeiten in der Regel homogen ineinander gelöst. Nun fragt es sich, ob beim Erstarren eine ebensolche homogene feste Lösung entsteht, oder ob Entmischung eintritt; mit andern Worten, ob $S_\lambda$ rein auskristallisiert und sich von dem amorphen $S_\mu$ derart trennt, dass ein heterogenes Gebilde entsteht.

Wenn keine Entmischung einträte, so hätten die Versuche und Berechnungen von Schaum[1]), Smith und Holmes[2]) und mir[3]), die das Raoult-van 't Hoffsche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung auf den Fall einer verdünnten Lösung von $S_\mu$ in $S_\lambda$ anwenden, keinen Wert. Diese Eventualität hat Kruyt[4]) hervorgehoben, und Preuner und Schupp[5]) haben sich seinen Bedenken angeschlossen, indem sie die Richtigkeit der von Schaum und Smith stillschweigend und von mir ausdrücklich gemachten Annahme, dass das Lösungsmittel $S_\lambda$ rein ausfriert, in Zweifel zogen. Die Annahme gründete sich auf die leicht nachzuprüfende Beschaffenheit des unlöslichen amorphen Schwefels, wenn man ihn durch Extraktion erstarrter Schwefelschmelzen darstellt. Behandelt man nämlich das Erstarrungsprodukt mit Schwefelkohlenstoff, so wird der kristallisierte Schwefel herausgelöst, und der zurückbleibende amorphe Schwefel hat die ursprüngliche Form des Erstarrungsproduktes, ist aber sehr porös und wie ein Netzwerk, das die Zwischenräume

[1]) Lieb. Ann. **308**, 18 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 469 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 273 (1908); Ann. d. Phys. **29**, 1 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 539, 560 (1908); **67**, 337 (1909).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 150, 167 (1909).

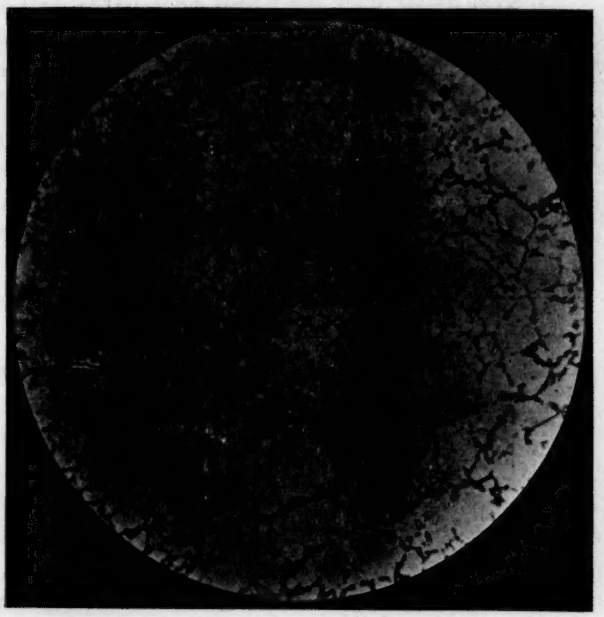


Fig. 1.

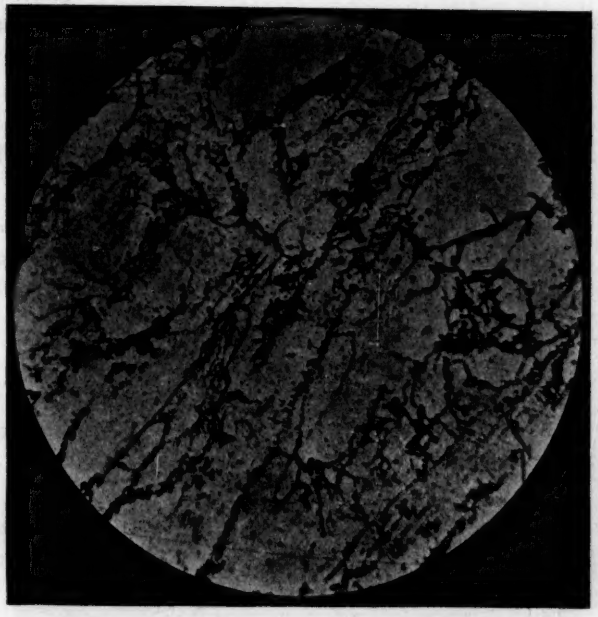


Fig. 2.

zwischen den löslichen Kriställchen ausgefüllt hat[1]). Brauns[2]) beschreibt die Erscheinung so: „Wenn man eben aus Schmelzfluss erstarrenden rhombischen Schwefel in Schwefelkohlenstoff löst, so bleibt eine dünne Haut von amorphem, einfach brechendem Schwefel mit den Umrissen des verschwundenen zurück, ein Verhalten, das die Präparate des rhombischen Schwefels mit denen der andern Modifikationen teilen." Wäre der amorphe Schwefel dem kristallisierten homogen beigemischt, so müsste er wohl bei der Behandlung des Präparates mit Schwefelkohlenstoff als feines Pulver zurückbleiben.

Es ist zwar nach den heutigen Vorstellungen von vornherein unwahrscheinlich, dass ein fester kristallisierter Stoff mit einem flüssigen oder amorphen eine homogene feste Lösung bilde (Misch„kristalle"); ein Analogon ist nicht bekannt. Trotzdem tritt Herr Kruyt für die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen $S_\lambda$-$S_\mu$ ein, wie sie bereits vorher von Duhem[3]) allerdings ohne Beweis angenommen worden sind. Er stützt sich dabei auf die makroskopisch beobachtete Färbung $S_\mu$-haltiger Kristalle und auf das negative Resultat seiner mikroskopischen Versuche, bei denen keine Entmischung konstatiert werden konnte[4]). Die erwähnten positiven Anzeichen für die Entmischung, die Herr Kruyt auch selbst beobachtet hat, scheinen für ihn wertlos zu sein. Die in Aussicht gestellten Versuche, den Umwandlungspunkt $S_{\text{rhomb.}} \rightleftarrows S_{\text{monokl.}}$ durch $S_\mu$ zu beeinflussen[5]), würden gewiss eine Entscheidung herbeiführen können, haben aber offenbar zu keinem positiven Resultat geführt. Es mag hier erwähnt werden, dass sich auch bei den Xylolen, Nitrotoluolen und Toluidinen die Gemische der Isomeren im festen Zustande nicht in erheblicher Menge zu lösen vermögen; beim Erstarren der homogenen flüssigen Lösungen tritt Entmischung ein[6]).

Es schien mir nun, dass der von Herrn Kruyt ohne Erfolg beschrittene Weg der mikroskopischen Untersuchung doch noch am ersten zur Klärung der Frage führen würde. Die beigefügten Mikrophotogramme zeigen in der Tat, dass die Entmischung beim Erstarren nicht mehr bezweifelt werden kann.

Nachdem einmal die günstigsten Versuchsbedingungen herausge-

[1]) Vgl. z. B. F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 366 (1898); A. Wigand, Ann. d. Phys. **22**, 85 (1907); G. Quincke, ebenda **26**, 681, 705, Tafel IV, Fig. 248c (1908).

[2]) N. Jahrb. f. Mineral. 13. Beilagebd., **65** (1899—1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 224 (1897).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 539 (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 341 (1909).

[6]) H. W. Fischer, Z. f. Elektroch. **16**, 161 (1910).

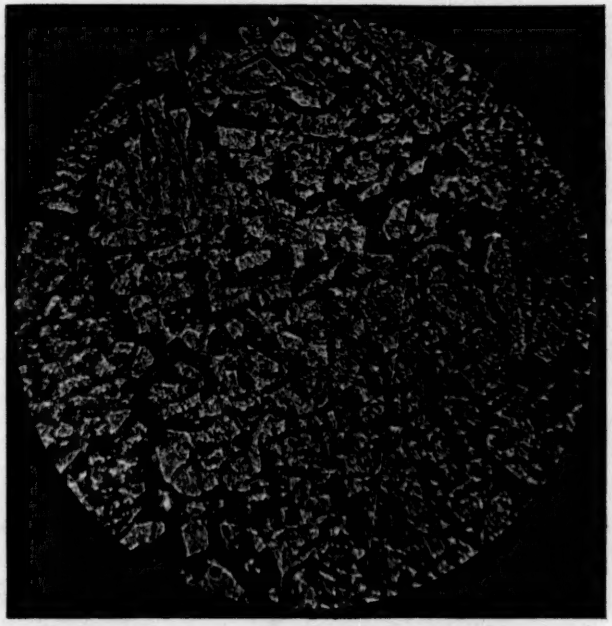


Fig. 3.

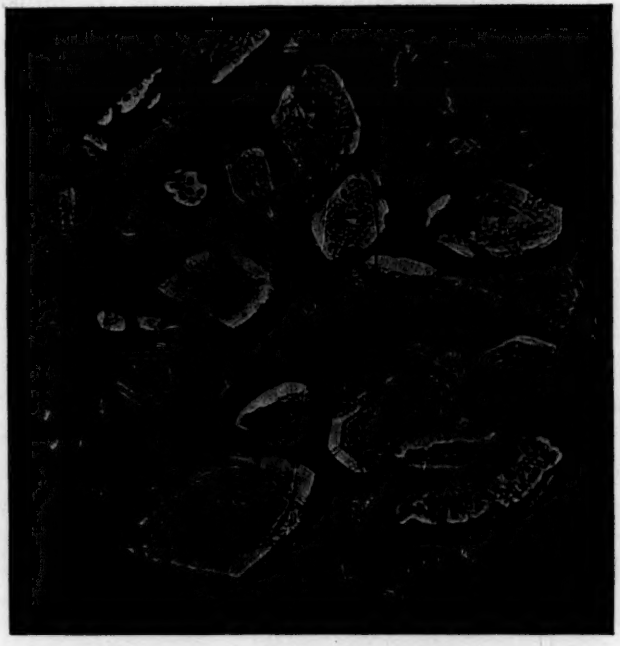


Fig. 4.

funden waren, gelang es mir leicht, sowohl beim Vorgang der Kristallisation selbst, als auch nachher an ältern Präparaten die sichtbare Entmischung zu konstatieren. Zunächst kommt es darauf an, dass man, der Grösse der sich bildenden Kristalle entsprechend, eine eventuell starke Vergrösserung benutzt. Am wesentlichsten ist es aber, mit so dünnen Schwefelschichten zu arbeiten, dass sich beim Erstarren nur eine Lage von Kristallen bildet; dann können sich einzelne Konturen nicht überdecken, und die Abbildung wird genügend scharf.

Um solche dünne Schichten herzustellen, lässt man einen kleinen Schwefelkristall auf einem erwärmten Objektträger schmelzen, bedeckt den Tropfen mit einem andern vorgewärmten Objektträger und presst ihn schnell möglichst stark zwischen den beiden Gläsern zusammen. Durch verschieden hohes Erhitzen des Schwefeltropfens kann man den $S_\mu$-Gehalt beliebig variieren.

Im Mikroskop erscheint die Schicht zunächst, solange sie noch flüssig ist, vollkommen klar und homogen; erst beim Erstarren erhält sie eine Zellstruktur. Man kann diesen Vorgang gut verfolgen, da er genügend langsam von einer Seite des Gesichtsfeldes nach der andern fortschreitet. Es bilden sich regelmässig begrenzte hellere Gebiete in einem dunklen Grunde aus, und zwar so, dass deutliche Kristallspiesse in das noch flüssige Gebiet vom Rande des bereits kristallisierten vordringen, ohne aber den ganzen Raum einzunehmen.

Zur Behandlung der erstarrten Schicht mit Schwefelkohlenstoff wird der eine der beiden Objektträger abgehoben, und das Präparat längere Zeit in ein Glas mit viel Schwefelkohlenstoff gelegt. Dann verschwinden die Schwefelkristalle, und es bleibt ein mehr oder weniger dichtes Netzwerk von amorphem Schwefel zurück, das sich im Mikroskop mit blassgelber Farbe von dem vollkommen durchsichtigen Grunde des Objektträgers abhebt.

Die mikrophotographischen Aufnahmen wurden im Dresdner Wissenschaftlich-Photographischen Institut gemacht, wo mir Herr Prof. Luther in freundlichem Entgegenkommen eine Zeisssche Horizontal-Vertikal-Kamera zur Verfügung stellte; ich möchte ihm dafür auch an dieser Stelle danken. Die Beleuchtung geschah mit einer Nernstlampe und einem lichtstarken Sammellinsensystem, die Abbildung durch Apochromat als Objektiv und Projektionsokular, die Aufnahme auf Jahrschen Sigurdplatten.

Zu den Präparaten ist folgendes zu bemerken:

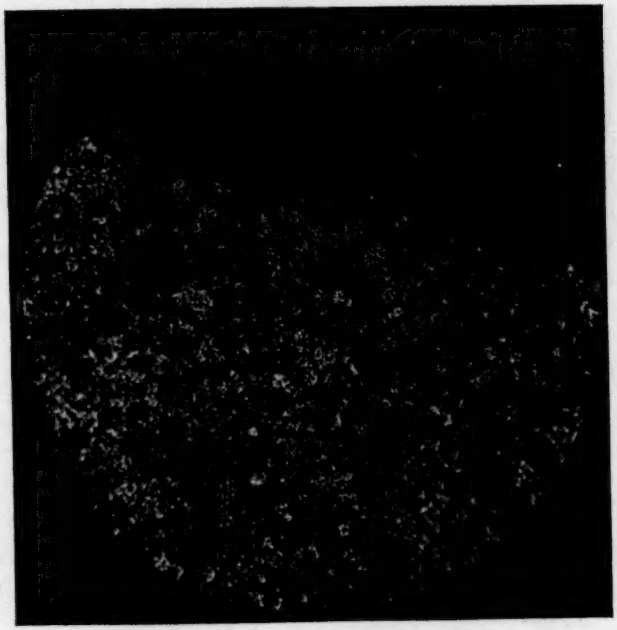


Fig. 5.

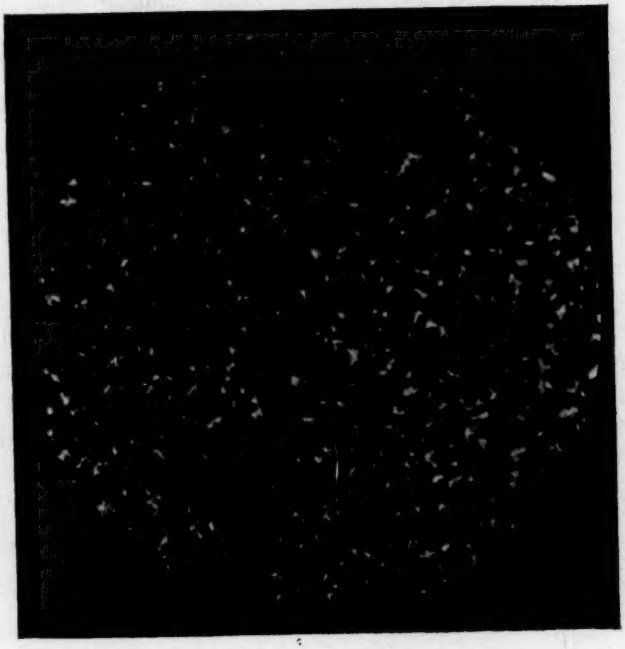


Fig. 6.

| Nummer | Schwefel zuvor erhitzt bis zur | | Vergrösserung |
|---|---|---|---|
| 1 | hellgelben Färbung | mit $CS_2$-Behandlung | 200 fach |
| 2 | „ „ | „ „ „ | „ „ |
| 3 | „ „ | ohne „ „ | „ „ |
| 4 | orange „ | mit „ „ | 400 „ |
| 5 | „ „ | ohne „ „ | „ „ |
| 6 | dunkelroten „ | mit „ „ | 800 „ |

Die Steigerung des $S_\mu$-Gehaltes mit zunehmender Vorerhitzung ist unmittelbar zu erkennen. Die Grösse und Form der Kristalle hängt auch von der jeweiligen Erstarrungsgeschwindigkeit ab. Bei den nicht mit Schwefelkohlenstoff behandelten Präparaten Nr. 3 und 5 hat sich der monokline Schwefel nachträglich in rhombischen umgewandelt; die Trennungsflächen der kleinern rhombischen Kristalle erwecken in den Kristallpartien den Eindruck einer Granulation.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Schichtdicke zu bekommen, wurde die Fläche eines nur bis zur hellgelben Färbung vorerhitzten, nicht mit Schwefelkohlenstoff behandelten Präparates ausgemessen und die Schwefelmenge durch Wägung bestimmt. Unter Annahme des spezifischen Gewichtes 2·0 ergab sich für die Dicke der Schicht 0·01 mm. Die höher erhitzten Schichten liessen sich wegen der grössern Zähigkeit des Schwefels nicht ganz so dünn herstellen. Die Präparate Nr. 5 und 6 zeigen durch die Unschärfe der Zeichnung an einigen Stellen, dass dort mehrere Lagen von Kristallen und $S_\mu$-Fäden übereinander liegen. Bei den andern Präparaten ist es gelungen, durchgehends nur eine Lage zu bekommen.

## Zusammenfassung.

Die mikroskopische Betrachtung des Erstarrungsvorganges an dünnen Schichten von flüssigem Schwefel ergibt, dass eine Entmischung der homogenen ineinander gelösten Modifikationen $S_\lambda$ und $S_\mu$ eintritt. In erstarrten Schwefelschmelzen ist die kristallisierte Phase von der amorphen getrennt, was an Mikrophotogrammen gezeigt wird. Es steht daher der Anwendung des Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung auf das vorliegende System nichts im Wege, da das Lösungsmittel $S_\lambda$ rein ausfriert.

Dresden, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule,
im März 1910.

# Bücherschau.

**Die Theorie der Färbevorgänge.** Geschichte, Kritik, Zusammenfassung unter einheitlichen Prinzipien von P. Zacharias. 420 S. Deutsche Ausgabe, Kommissionsverlag: Verlag für Textilindustrie, Berlin, 1908. Preis M. 5.—.

Man muss an diesem Buche zwei Teile oder Seiten unterscheiden, nämlich einerseits die sehr fleissige Zusammenstellung und Bearbeitung der gesamten Literatur des Färbeproblems und anderseits die eigene Arbeit, die der Verfasser dazu gibt. Bezüglich der letztern hat er bereits bei früherer Gelegenheit mehr oder weniger ausgeprägten Widerspruch gefunden, und dieser wird auch dem zusammenfassenden Werk gegenüber nicht ausbleiben. Die stark subjektive Art des Vortrages kann nicht dahin wirken, ihn zu mildern. So wird man es der klärenden Wirkung der Zeit überlassen müssen, die dauerhaften Anteile dieser Arbeit von ihren vergänglichen zu sondern. *W. O.*

---

**Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie** in vier Bänden. Zehnte Auflage, herausgegeben von L. Pfaundler. Vierter Band, erste Abteilung, fünftes Buch: Magnetismus und Elektrizität von W. Kaufmann und A. Coehn. XII + 622 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 13.—.

Der vorliegende Teil enthält sieben Kapitel: Magnetismus, magnetischer Kraftfluss; Elektrostatik, elektrisches Feld, elektrischer Strom, Masseinheiten, Leiter zweiter Klasse (Elektrochemie), von denen die sechs ersten von Kaufmann, das letzte von Coehn geschrieben sind. Die allgemeine Höhe der Ausführung, die an dieser Auflage besonders und wiederholt zu rühmen war, ist auch in dem vorliegenden Bande erhalten geblieben, und das Werk ist nicht nur äusserlich, sondern auch innerlich in gleichem Masse gewachsen, wie die Wissenschaft, zu deren gründlicher Erlernung es so überaus viel beigetragen hat und beitragen wird. Für den Schluss der Elektrizität stehen noch weitere neun Kapitel aus, deren baldige Herstellung erhofft werden kann und gewünscht werden muss. *W. O.*

---

**Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte** von Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern 1887—1908. Deutsche Ausgabe von J. Koppel. VIII + 890 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1909. Preis M. 35.—.

Theodore William Richards nimmt bezüglich der genauen Bestimmung der Atomgewichte in unserer Zeit die Stellung ein, welche Berzelius in der ersten und Stas in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eingenommen hatten. Und ebenso wie Stas in seiner denkwürdigen Arbeit über das Atomgewicht des Kohlenstoffs, die er mit Dumas zusammen ausführte, die Notwendigkeit einer neuen, unabhängigen Durcharbeitung des gesamten Problems dadurch nachgewiesen hat, dass er einen nicht unerheblichen Fehler in dem von Berzelius bestimmten Atomgewicht des Kohlenstoffs entdeckte, so hat Richards die Notwendigkeit seiner Arbeiten durch den Nachweis der Ungenauigkeit in Stas

Fundamentalwert für Silber erwiesen. Ein tiefgehender Unterschied besteht allerdings darin, dass damals jene Entdeckung am Anfange der neuen Periode lag und von Dumas in gewohnter hochdramatischer Weise ausgenutzt wurde, während Richards erst auf dem Wege sich immer wieder bestätigender Abweichungen von dem zunächst mit vollem Vertrauen aufgenommenen ältern Werte fast zwangsweise zu seinem unerwarteten Ergebnis geführt worden ist. Das macht: Dumas war ein Romantiker, und Richards ist ein Klassiker, ebenso wie Berzelius und Stas solche gewesen waren. Atomgewichte können mit Erfolg überhaupt nur von einem Klassiker bestimmt werden; auch ist bekannt, dass Dumas, der dies trotz seines ungeeigneten Naturells versuchte, lauter falsche Zahlen gemacht hat, trotz der langen Zeit, die er darauf verwendete, und trotz der Benutzung der so überaus einfachen Silbertitriermethode.

Bisher hat das instinktmässige Talent, methodische Fehler zu vermeiden, welches offenbar die charakteristische Seite von Richards' Begabung ausmacht, ihn so sicher geführt, dass sich in seinen Messungen, die sich über zwanzig Jahre erstrecken, noch keine derartigen Fehler gezeigt haben. Ein Ausfluss dieses Messinstinktes bei Richards ist auch, dass er von dem unzweckmässigen Massenstil seines berühmten Vorgängers Stas (der darin gerade seinen besondern Vorzug sah) wieder auf das Arbeiten mit kleinen Mengen von einigen Grammen zurückgekommen ist. Die absoluten Wägefehler, wegen deren Stas zu seinen grossen Mengen übergegangen war, fallen neben allen andern Fehlermöglichkeiten so wenig ins Gewicht, dass durch die entstehenden präparativen und apparativen Schwierigkeiten grosser Mengen tatsächlich viel mehr Fehler hinein- als herausgebracht werden.

Überhaupt ist eine höchst reizvolle Einfachheit der Mittel das besondere Kennzeichen der Arbeiten des amerikanischen Forschers. Ähnlich wie seinerzeit Penny seine meisterhaften Bestimmungen mit den denkbar einfachsten Mitteln ausführte und dabei eine Genauigkeit erreichte, die alles überragte, was seine Zeitgenossen fertig brachten, so zeigt uns Richards, dass man den grössten Teil der apparativen Einrichtungen entbehren kann, wenn man nur einige Zeit länger über das Problem nachdenkt, ehe man seine experimentelle Ausführung beginnt und es durch solches Experimentieren im Kopfe auf seine einfachsten und durchsichtigsten Formen bringt.

Als Beispiel hierfür erwähne ich nur die einfache Einrichtung, um ein Wägegläschen innerhalb der Reaktionsröhre zu schliessen. Hierdurch ist erst die Handhabung vieler wasseranziehender Halogenverbindungen usw. möglich geworden, die bei der Handhabung an freier Luft in unkontrollierbarer Weise ihr Gewicht durch Wasseraufnahme vermehrt hätten.

So wird das Studium dieser Arbeiten für jeden werdenden Forscher, dessen Herz auf Genauigkeit der Arbeit gerichtet ist, eine ausgezeichnete Schule sein.

Schliesslich sei auch noch der Genugtuung Ausdruck gegeben, dass diese hervorragende Sammlung in deutschem Verlage und in deutscher Sprache erscheint. Bei uns ist die Herausgabe eines derartigen Buches eine angenehme Sache für den Verleger und bedeutet kein besonderes Risiko; in Amerika hat sich anscheinend kein Verleger gefunden, der der Meinung war, es sei „money in".

*W. O.*

---

**Handbuch der anorganischen Chemie** in vier Bänden. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von R. Abegg und F. Auerbach. Zweiter

Band, erste Abteilung, XIII + 867 S. Dritter Band, zweite Abteilung, XII + 921 S. Leipzig, S. Hirzel, 1908—1909. Preis M. 24.— und M. 25.—.

Die Riesenarbeit an dem vorliegenden Fundamentalwerk ist durch die vorliegenden beiden Bände wieder um ein erhebliches Stück dem Abschluss näher gebracht worden. Man muss dafür um so dankbarer sein, als es sich hier nicht um die Ausfüllung eines seit lange geübten Schemas handelt, sondern um die Schaffung eines neuen Typus, des modernen Handbuches, in welchem insbesondere die neuen wissenschaftlichen Fortschritte nicht nur aufgenommen, sondern ihrer Wichtigkeit gemäss zur Deutung und Ordnung der experimentellen Tatsachen benutzt worden sind.

Gegen früher ist die Veränderung zu erwähnen, dass F. Auerbach nunmehr an der Redaktion teilnimmt, um eine schnellere Erledigung des Werkes zu ermöglichen.

Der eine vorliegende Band enthält Wasserstoff, die Alkalimetalle, sowie Kupfer, Silber und Gold. Gemäss der schnellen Entwicklung des neuen Gebietes der Kolloidchemie finden wir diese Erscheinungen auch schon in besondern Kapiteln, teilweise zusammenfassend, behandelt. Der andere Band behandelt Kohlenstoff, Titan und die andern vierwertigen Elemente bis zum Blei und Thorium. Stichproben haben wiederum erkennen lassen, mit welcher Sorgfalt die Mitarbeiter bestrebt sind, ein wirklich modernes Werk zu schaffen. Es sei ihm von Herzen eine glückliche und schnelle Vollendung gewünscht. *W. O.*

---

**The Elements of Physical Chemistry** by J. Livingston R. Morgan. 4th ed. XIV + 431 S. New York, Wiley & Sons, 1908.

Es ist eine Genugtuung für den Berichterstatter, konstatieren zu können, dass das vorliegende Hilfsbuch sich in Amerika eines immerfort zunehmenden Gebrauches erfreut und in seinen aufeinanderfolgenden Auflagen sich immer besser dem unmittelbaren praktischen Zweck einer ersten Einführung in unsere Wissenschaft anpasst. Es gehört zu den Büchern, bei welchen in Vortrag, Umfang und allgemeinem Charakter gerade das getroffen worden ist, was dem Kreise, an den es sich wendet, am wirksamsten sich betätigt. So lassen sich noch zahlreiche weitere Auflagen voraussehen. *W. O.*

---

**Lehrgang der Chemie** von E. Volckmar. 55 S. Giessen, E. Roth, o. J. Preis M. —.60.

Der Berichterstatter hat nicht erkennen können, welchen Vorzug dieses Heftchen vor seinen zahllosen Konkurrenten auszeichnet. Methodische Fehler, die ja leider fast alle reichlich enthalten, finden sich auch hier vor, beispielsweise die unvorbereitete Einführung der Verbindungs- oder Atomgewichte auf S. 6. *W. O.*

---

**Quantitative Experiments in General Chemistry** by J. T. Stoddard. VI + 115 S. London, Bombay and Calcutta, Longmans, Green & Co., 1908.

Es gibt bei quantitativer Arbeit einen gewissen Stil, der alsbald erkennen lässt, ob dem Betreffenden wirkliche Messungsarbeit mit entsprechender Rücksicht auf Sicherheit und Genauigkeit geläufig ist, oder ob es sich um gelegentliche Messungen, bei denen der Experimentierende mit dem Gefühl beginnt, als

müsste er auf dünnes Eis, und nach deren Berechnung (wenn sie endlich geglückt ist) er sich wundert, dass es wirklich ausgekommen ist. Dazwischen liegen die Demonstrationsmessungen für Unterrichtszwecke, die zwar regelmässig auszukommen pflegen, bei denen aber die erreichte Genauigkeit dem Zufalle überlassen bleibt, und kein Gegenstand bewusster Arbeit ist. Der letzten Gruppe gehören die hier beschriebenen Versuche an, und das Buch stellt daher nicht den wünschenswerten Typus dar. Denn dieser sollte unbedingt in erster Linie das Gefühl für die erreichte Genauigkeit (die keineswegs übermässig gross zu sein braucht) ausbilden, ohne welches alles Messen nur halbe Arbeit (und die schlechtere Hälfte dazu) bleibt. *W. O.*

---

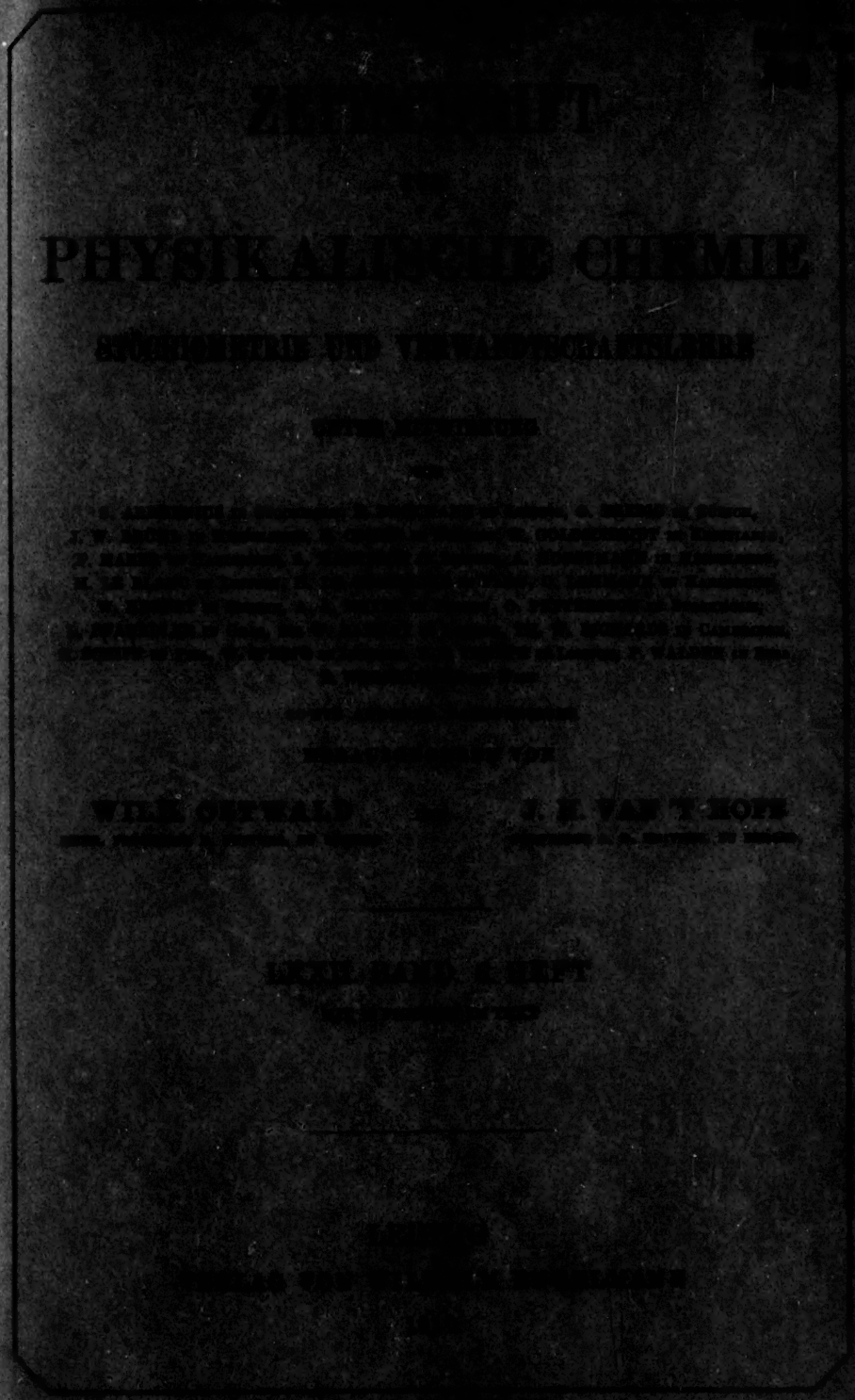
**Die Chemie der natürlichen Farbstoffe** von H. Rube. Zweiter Teil. IX + 236 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 10.—.

Der erste, 1901 erschienene Teil dieses Werkes ist seinerzeit angezeigt worden. Damals war ein zweiter Band nicht in Aussicht genommen worden; inzwischen hat sich das wissenschaftliche Material derart schnell gehäuft, dass man seine Verarbeitung nicht der Notwendigkeit einer etwaigen zweiten Auflage anheim stellen wollte, sondern eine selbständige Bearbeitung vorzog, was auch durchaus zu billigen ist. So handelt es sich um eine notwendige Ergänzung jenes Bandes. Das Allgemeine möge man in jenem früheren Berichte nachlesen. *W. O.*

---

**Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffes** von R. Marchlewski. X + 187 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 10.—.

Obwohl kein Zweifel besteht, dass ein guter Teil von dem Geheimnis des Lebens, was seine wichtigste, nämlich die chemische Seite anlangt, an den Eigenschaften des Pflanzenfarbstoffs haftet, dem ja die Hauptrolle bei der primären Lebenserscheinung, der Umwandlung der strahlenden Energie in chemische zukommt, so lässt doch die chemische Erforschung dieses so überaus wichtigen Stoffes noch sehr viel zu wünschen übrig, und man muss zuweilen bedauern, dass grosse Energiemengen verbraucht werden, um verhältnismässig viel weniger bedeutungsvolle Probleme zu lösen. Einer der wenigen Forscher, die sich mit voller Hingabe der hier vorliegenden Aufgabe gewidmet haben, ist der Verfasser des vorliegenden Buches, in welchem er eine zusammenfassende Darstellung der im letzten Dezennium gemachten Fortschritte darbietet. Hoffentlich gelingt ihm, allmählich den „Widerstand der stumpfen Welt" zu besiegen und eine vielseitigere Teilnahme der Forscher an seiner Lebensaufgabe zu bewerkstelligen.

Durch den Nachweis der engen Beziehungen zwischen Blatt- und Blutfarbstoff wird die Angelegenheit gerade vom allgemeinen Standpunkte des Lebensproblems noch sehr viel interessanter, da dem letzteren bei der Oxydation der organischen Verbindungen gleichfalls eine hochwichtige Rolle zukommt. Die Gruppe dieser chemischen Verbindungen steht somit sowohl am Eingangs- wie am Ausgangstor der organischen Energie und kontrolliert ihre Bewegungen an beiden Stellen. *W. O.*

---